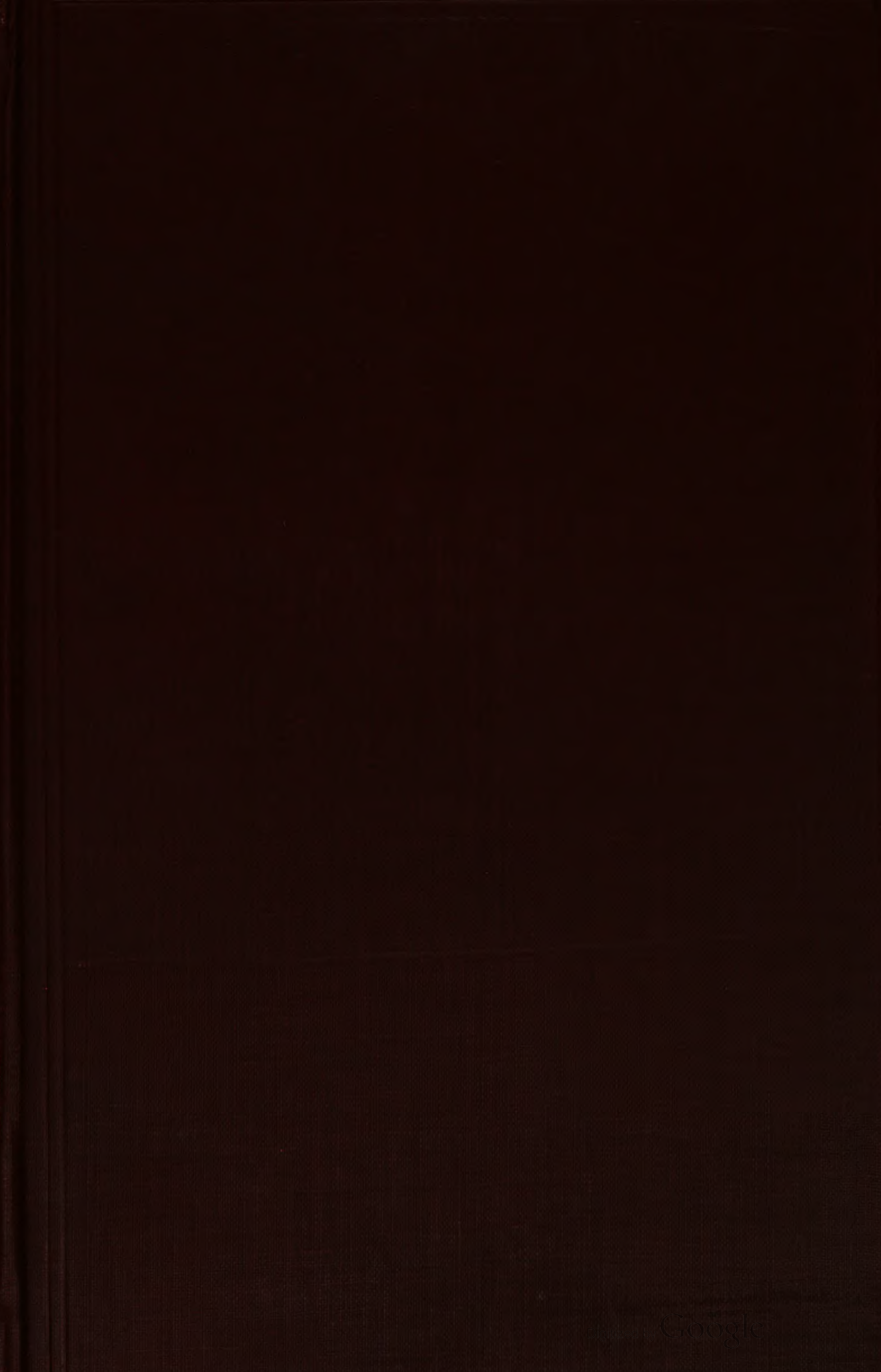
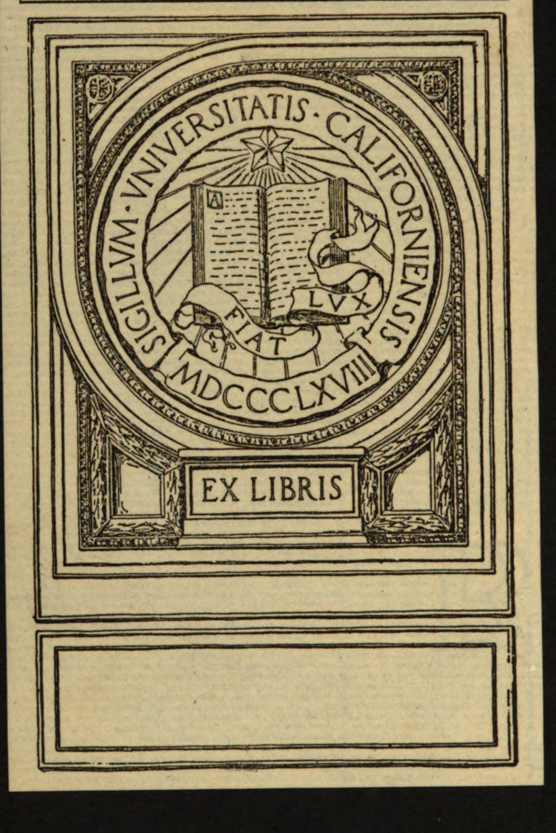
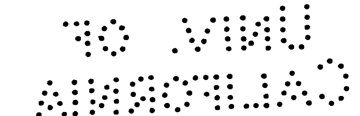



SIGILLVM · VNIVERSITATIS · CALIFORNIENSIS
LVX
FIAT
MDCCCLXVIII
EX LIBRIS



INTRODUCCIÓN A LA ELECTROQUÍMICA



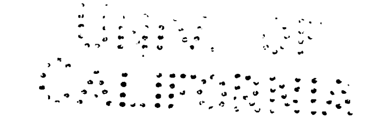
MANUALES «CALPE»

DE INGENIERÍA CIVIL, INDUSTRIAL Y MILITAR

PUBLICADOS BAJO LA DIRECCIÓN DE

E. TERRADAS

Papel fabricado expresamente por LA PAPELERA ESPAÑOLA



INTRODUCCIÓN A LA ELECTROQUÍMICA

POR EL

Dr. ANTONIO RIUS Y MIRÓ

Profesor de Química General, Análisis químico y Electroquímica
en la Escuela Industrial y de Artes y Oficios de Zaragoza

«CALPE»

COMPAÑÍA ANÓNIMA DE LIBRERÍA, PUBLICACIONES Y EDICIONES

MADRID - BARCELONA - BUENOS AIRES

Imprenta Elzeviriana y Librería Camí, S. A. - Barcelona

CAPÍTULO PRIMERO

INTRODUCCIÓN. — DEFINICIONES. — TEORÍA ELECTRÓNICA

1. Conductores de primera y de segunda clase. Objeto de la Electroquímica. — Todos los cuerpos conocidos pueden conducir la corriente eléctrica en mayor o menor grado; a los que la conducen con facilidad se les llama buenos conductores, y los que oponen gran resistencia a su paso reciben el nombre de aislantes o malos conductores. Entre los que conducen la corriente con relativa facilidad debemos distinguir aquellos en que el movimiento del flúido eléctrico no va asociado al transporte de la materia que constituye el conductor: son éstos, los *conductores de primera clase*, cuerpos opacos a la luz, que al ser atravesados por la corriente eléctrica no experimentan modificación de índole química y cuya resistencia, en general, crece con la temperatura; pueden servir de ejemplos todos los metales, sus aleaciones y algunos metaloides. Llamaremos *conductores de segunda clase* a aquellos en que el paso de la corriente eléctrica va acompañado de una reacción química y del transporte o movimiento de la materia que los constituye. Son conductores de esta clase, las sales fundidas y las disoluciones acuosas de los ácidos, de las bases o de las sales. Las modificaciones químicas que estos cuerpos pueden sufrir bajo la acción de la corriente eléctrica son numerosísimas y su estudio constituye el *objeto de la Electroquímica*.

Fuera de las sales fundidas, los mejores conductores de segunda clase son las disoluciones de ácidos, bases o sales. No todos los disolventes poseen en el mismo grado la propiedad de dar con los cuerpos anteriores buenos conductores de segunda clase; el agua es uno de los mejores y sólo excepcionalmente se emplean otros,

tales como el ácido fluorhídrico, la piridina, el amoníaco, etc. Los hidrocarburos, alcoholes, acetonas, nitrilos y demás compuestos, que no presentan carácter básico, ácido o salino, son, en general, malos conductores, tanto en el estado de pureza como en el de disolución.

2. Electrólito, electrólisis, cuba electrolítica y electrodos. — Llamaremos *electrólitos* a los conductores de segunda clase, *electrólisis* a los fenómenos que tienen lugar en los electrólitos al ser atravesados por la corriente eléctrica y *voltámetro* o *cuba electrolítica* al recipiente que contiene el electrólito. *Electrodos* son los conductores de primera clase por los cuales se introduce la corriente eléctrica en el electrólito, distinguiéndose con el nombre de *ánodo* el que está unido al polo positivo del generador eléctrico y con el de *cátodo* el que está en comunicación con el polo negativo.

3. Teoría electrónica. — El estudio de los fenómenos que acompañan el paso de la corriente eléctrica por los gases enrarecidos en los llamados tubos de Faraday, de Geissler o de Crookes ha hecho mucha luz sobre la constitución del flúido eléctrico. Como es sabido, la corriente eléctrica pasa con relativa facilidad por un tubo de vidrio provisto de dos electrodos, en el cual se ha hecho un vacío bastante perfecto, aunque no total. Del electrodo negativo salen normalmente los llamados rayos catódicos que se propagan en línea recta y pueden ser observados fácilmente por la propiedad que presentan de hacer fluorescentes las paredes de vidrio en que chocan. Estos rayos están formados por cargas eléctricas negativas lanzadas a velocidades tanto más grandes cuanto mayor es la tensión entre los electrodos. El signo de su carga es fácil de reconocer recogiéndolos en un galvanoscopio. Midiendo la desviación que experimentan los rayos catódicos al pasar entre dos placas cargadas de signo contrario, se puede determinar el cociente de la carga específica (carga eléctrica por unidad de masa material) por el cuadrado de la velocidad de cada elemento discreto que los forma. Como, por otra parte, la medida de la desviación que sufren al atravesar un campo magnético de intensidad conocida, permite calcular el cociente de la misma carga específica por la velocidad, resulta posible deducir el valor de estas dos magnitudes. Así se ha hallado que la velocidad, variable con el grado de enrarecimiento del tubo, es muy grande, aproximadamente de

unos 100000 kilómetros por segundo, es decir, $^1/_3$ de la velocidad de la luz. La carga específica puede evaluarse en unas $1,769 \times 10^7$ unidades electromagnéticas C. G. S. por gramo. Por tanto, las cargas negativas de electricidad poseen cierta masa, llamada aparente, porque es debida a la acción electromagnética de su carga sobre el éter, y varía con la velocidad de que están animadas. Así se explica que la carga específica se haga cada vez más pequeña a medida que la velocidad se acerca a la de la luz, porque la masa aparente crece con la velocidad. Los elementos discretos que forman los rayos catódicos reciben el nombre de *electrones*; su carga, siempre negativa, es de $4,774 \pm 10^{-10}$ unidades electrostáticas (1). Su radio es de $2,10^{-13}$ cm. y su masa aparente es unas 1830 veces menor que la de un átomo de hidrógeno.

Cuando el cátodo de un tubo de Crookes está provisto de agujeros aparecen los rayos llamados canales, que partiendo, al parecer, de la cara del cátodo opuesta al ánodo, se propagan en línea recta como si fuesen repelidos por ambos electrodos. Examinando su desviación en un campo eléctrico y en un campo magnético se llega inmediatamente a las siguientes conclusiones: 1.ª Los rayos canales están constituídos por partículas cargadas positivamente. 2.ª Su velocidad es variable y siempre mucho más pequeña que la de los rayos catódicos. 3.ª La carga específica varía con la naturaleza del gas enrarecido que contiene el tubo y es siempre mucho menor que la de los rayos catódicos. 4.ª La masa material a que están unidas las cargas positivas es siempre real. De estos resultados se ha deducido que las cargas positivas que forman los rayos canales van siempre unidas a uno o más átomos de los gases con que se ha llenado el tubo; por ejemplo, en los tubos de hidrógeno existen átomos de este elemento unidos a una carga positiva y en algunos casos ésta se halla sobre un grupo de dos y aun de tres átomos de hidrógeno. Es de observar que en ningún caso las cargas positivas han sido halladas aisladas de la materia; donde quiera que se halle una carga positiva se encuentra también uno o más átomos de algún elemento conocido, sobre los cuales aquélla está fija de una manera inseparable. En cambio, los electrones negativos tienen una existencia independiente y su masa material es sólo aparente.

(1) Millikan Phil. Mag. (6) *34*, 1, 1917.

Como acabamos de ver, los rayos catódicos y canales han servido para demostrar que la electricidad posee una estructura atómica, siendo el electrón el átomo eléctrico. Según esta teoría, la corriente eléctrica debe considerarse producida por el movimiento de cargas eléctricas a lo largo del conductor y, como es difícil que las cargas positivas, siempre unidas a átomos materiales, puedan circular rápidamente a través de un conductor, forzosamente llegamos a la conclusión de que sólo intervienen los electrones negativos, cuyo diámetro comparado con el de las moléculas es tan pequeño, como lo es el de una catedral comparado con el de la Tierra. Por pequeñas que sean las dimensiones de los electrones es de prever que alguna vez chocarán con las moléculas del conductor, transformando una parte de su energía cinética en energía térmica, lo cual está probado por la experiencia cuando nos demuestra que en todo cuerpo atravesado por la corriente eléctrica hay desprendimiento de calor (Ley de Joule).

4. **Estructura de los átomos.** — El estudio de los cuerpos llamados radioactivos ha demostrado que los electrones desempeñan también un papel fundamental en la constitución de los átomos. En efecto, el radio y otros elementos semejantes se transforman en otros de peso atómico menor y esta transformación va acompañada de la expulsión de electrones y de átomos de helio cargados con dos cargas positivas. Por tanto, los electrones han de ser uno de los componentes de los cuerpos radioactivos. Por otra parte, la complicación de los espectros de los elementos, en los cuales cada raya corresponde a una vibración de determinada frecuencia, indica que en el átomo existen partes capaces de vibrar con estas frecuencias y que, por lo tanto, no tiene una estructura compacta.

Rutherford y Bohr han ideado una teoría sobre la constitución de los átomos con la cual se ha conseguido explicar muchas propiedades de los cuerpos. Según ella los átomos están formados por un núcleo material cargado positivamente y un cierto número de electrones que giran a su alrededor y cuya carga total es idéntica a la del núcleo, pero de signo contrario, de manera que exteriormente el átomo es neutro. El átomo más sencillo y, por tanto, mejor estudiado es el del hidrógeno; su núcleo central está constituído por una sola carga positiva equivalente a la de un electrón y a su alrededor gira rapidísimamente una de estas cargas elementales negativas. El radio del núcleo es de 10^{-16} cm., es decir, 2000 veces

menor que el de los electrones. Rutherford se inclina a creer que el núcleo del átomo de hidrógeno constituye el electrón positivo.

El núcleo del átomo de helio equivale a dos cargas eléctricas positivas; a su alrededor giran dos electrones en la misma órbita circular o elíptica y separados 180°. Los núcleos de los demás elementos probablemente están compuestos con los del hidrógeno y del helio. En todo caso su carga ha podido determinarse con exactitud y se ha hallado igual al número de orden que cada elemento ocupa en la clasificación periódica; el número de electrones que giran alrededor del núcleo positivo viene dado siempre por el de cargas de éste. Es de advertir que en el núcleo central también pueden existir electrones negativos con la misión de enlazar cargas positivas cuando el núcleo es muy complicado.

CAPÍTULO II

DISOCIACIÓN ELECTROLÍTICA

1. Disoluciones. — El uso de las disoluciones es tan frecuente en Electroquímica, que creemos indispensable reunir en este lugar los principales conocimientos y leyes que a ellas se refieren. Si nos fijamos en que un gas puede considerarse como un cuerpo disueltò en el éter, no nos extrañará que entre aquéllos y las disoluciones existan notables analogías. Recordemos solamente que cuando se ponen en comunicación dos recipientes llenos de dos gases distintos, éstos tienden a difundirse para formar una masa homogénea; del mismo modo, disoluciones de cuerpos distintos, aunque no reaccionen entre sí, se difunden una en otra hasta llegar a una composición uniforme de todas las porciones del líquido resultante.

2. Presión osmótica. — Los gases, en virtud de su tendencia a ocupar un volumen siempre mayor, ejercen una presión sobre las paredes del recipiente que los contiene. También los cuerpos disueltos ejercen presiones análogas cuya observación, a causa de la tensión superficial, sólo es posible en condiciones experimentales determinadas; en efecto, ésta rodea a los líquidos de una membrana que tiende a encogerse, impidiendo que la presión interna se manifieste al exterior.

Llamaremos pared semipermeable a toda membrana que goce de la propiedad de dejar pasar el disolvente, pero no el cuerpo disuelto. Sea A (fig. 1) un recipiente dividido en dos partes por una de estas membranas, M, y cerrado por dos émbolos, P_1 y P_2; supongamos que en el compartimiento de la izquierda hemos colo-

cado una disolución de sacarosa en agua y en el otro agua pura. La experiencia nos enseña que para que la disolución no aumente de volumen a expensas del agua pura contenida en el compartimiento de la derecha, es preciso ejercer con el pistón P_1 una presión superior a la que se ejerce en P_2. La diferencia entre estas dos presiones es lo que llamaremos *presión osmótica de la disolución*.

El mecanismo por el cual se produce la presión osmótica es muy complicado. La explicación más sencilla y aproximada consiste en atribuirla al disolvente cuya concentración en el estado de pureza, es mayor que en la disolución, pues el cuerpo disuelto lo diluye.

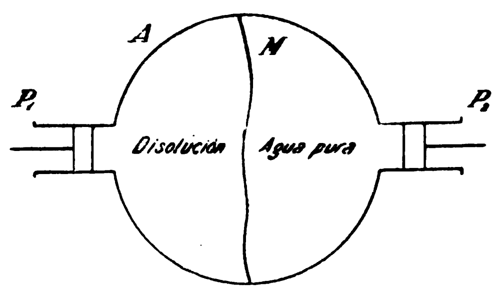


Fig. 1

De aquí, que la presión ejercida por las moléculas de agua que chocan sobre la superficie de la derecha de la membrana semipermeable M sea mayor que la que el mismo cuerpo ejerce sobre la superficie de la izquierda y, por tanto, que el agua tienda a penetrar en el compartimiento que contiene la disolución. Las moléculas del azúcar, cuyas dimensiones son muy grandes comparadas con los poros de la pared semipermeable, ejercen un papel simplemente pasivo. Sólo así se comprende que el disolvente tienda a penetrar precisamente en el compartimiento donde existe mayor presión osmótica. Además, desempeña un papel no despreciable la atracción entre las moléculas del cuerpo disuelto que se hallan junto a la pared semipermeable y las moléculas del disolvente del otro lado de la pared.

3. Leyes a que obedece la presión osmótica. — Entre la presión osmótica, el volumen y la temperatura de una disolución

existen las mismas leyes que entre las variables correspondientes de los gases. Las recordamos a continuación porque más adelante tendremos que utilizarlas.

1.ª *Ley de Boyle y Mariotte.* A igualdad de temperatura, las presiones ejercidas por una masa constante de cuerpo disuelto son inversamente proporcionales al volumen de la disolución.

Si llamamos p_1 a la presión osmótica producida por un peso lado de un cuerpo cuando ocupa el volumen v_1, y p_2 a la misma presión cuando el volumen de la disolución sea v_2, se tendrá:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{p_2}{p_1},$$

es decir:

$$v_1 p_1 = v_2 p_2 = \text{constante}.$$

La presión osmótica de una disolución que contiene por litro una molécula-gramo (o mol) es de 22,4 atmósferas.

2.ª *Ley de Gay-Lussac.* La presión osmótica es directamente proporcional a la temperatura. Las mismas fórmulas y constantes que rigen para los gases sirven también para las disoluciones. Por consiguiente, tendremos:

$$p_t = p_o (1 + \alpha t)$$

y

$$v_t = v_o (1 + \alpha t),$$

donde p_o, v_o son la presión y volumen a cero grados y p_t y v_t la presión y volumen a la temperatura t. Como para los gases, el valor de α es $\frac{1}{273}$.

De esta ley y la anterior se deduce, llamando T a la temperatura absoluta:

$$pv = RT,$$

donde R es una constante igual a 84720 cuando la cantidad de cuerpo disuelto en un litro es de una molécula gramo y se expresa el volumen en centímetros cúbicos y la presión en gramos por centímetro cuadrado.

3.ª *Ley de Van't Hoff.* La presión osmótica es independiente de la naturaleza del disolvente y del cuerpo disuelto.

4.ª *Ley o hipótesis de Avogadro.* A igualdad de presión osmótica y de temperatura, iguales volúmenes de disoluciones cualesquiera contienen el mismo número de moléculas disueltas.

PROBLEMA 1. — Calcular la presión osmótica a cero grados de una disolución de sacarosa al 5 p. 100. Fórmula de la sacarosa: $C_{12}H_{22}O_{11}$.

PROBLEMA 2. — A 20°C. la presión osmótica de una disolución de sacarosa es de 20 mm. de mercurio. Calcular, 1° la presión a 70°; 2° Los gramos de sacarosa por litro que contiene dicha disolución.

PROBLEMA 3. — Una disolución al 0,1 por 100 de urea ejerce a 20° C. una presión osmótica de 304 mm. de mercurio. Calcular el peso molecular de la urea.

4. Teoría de Arrhenius de la disociación electrolítica. — Las leyes que acabamos de exponer sólo se cumplen para las disoluciones que no conducen la corriente eléctrica. Los electrólitos dan siempre una presión osmótica superior a la calculada con arreglo a las leyes anteriores, de modo que, si se quiere emplear la ecuación general:

$$pv = RT,$$

debe multiplicarse la constante R por un factor, i, superior a la unidad. Como R ha sido calculado para una molécula gramo del cuerpo disuelto en el volumen v, la ecuación:

$$pv = iRT$$

propuesta por Van't Hoff, parece indicar que en los electrólitos existe el número i veces mayor de moléculas gramo que las realmente disueltas. Estudiando el descenso en la temperatura de congelación y el incremento de la temperatura de ebullición de los disolventes cuando contienen en disolución un electrólito, se han hallado también valores más grandes que los exigidos por las leyes que rigen las disoluciones de los no-electrólitos, con la particularidad de que el factor por el cual hay que multiplicar los resultados teóricos, para que concuerden con los experimentales, es exactamente igual al que se halla para la presión osmótica.

Arrhenius, al estudiar la conductividad de los electrólitos, supuso que la corriente era transportada, no por todas las moléculas disueltas, sino por una parte de ellas, a las que llamó activas, y encontró que la relación entre el número de moléculas activas y el

número total crece al crecer la dilución del electrólito. Más tarde, observó que el factor *i* de que antes hemos hablado, era tanto mayor cuanto mayor era la fracción de las moléculas activas, lo cual le llevó a la suposición de que la conductividad de los electrólitos y su desviación de las leyes que rigen a las disoluciones de los no-electrólitos obedecían a una misma causa.

Por una parte, el factor *i* recibe una explicación muy sencilla, suponiendo que las moléculas, al disolverse, se disocian en otras de menor complicación, cada una de las cuales actúa independientemente en la disolución y, por tanto, originan un aumento en la presión osmótica, descenso de la temperatura de congelación o aumento de la temperatura de ebullición. Por otra parte, los elementos activos en el fenómeno de la conductividad es natural que posean cargas eléctricas. De estas dos consideraciones deriva la teoría de Arrhenius de la disociación electrolítica (1).

Los físicos admitieron sin dificultad que un electrólito, al disolverse, sufriese una descomposición. Si al disolver el cloruro sódico en el agua parte de sus moléculas se descompusiesen en cloro y sodio, el número total de moléculas sería mayor, lo cual explicaría perfectamente el aumento de presión osmótica. No se avinieron fácilmente los químicos a aceptar esta hipótesis, porque no podían comprender cómo el sodio libre no reaccionaba con el agua desprendiendo hidrógeno, y el cloro no comunicaba sus características propiedades al agua en que estaba disuelto. Tampoco era fácil explicar por qué el cloro y el sodio, que se unen con un desarrollo de calor muy grande, pueden separarse espontáneamente por el sólo hecho de disolver el cloruro sódico y sin que sea para ello necesario suministrar una cantidad de calor igual al calor de reacción, como exige el principio de la conservación de la energía.

Arrhenius, con su teoría, explicó estas aparentes contradicciones, admitiendo que todo electrólito, al disolverse, sufre una descomposición parcial en grupos de átomos más sencillos que la molécula primitiva y que quedan cargados con cantidades de electricidad iguales, pero de signo contrario; llámanse *iones*, nombre introducido mucho antes en la Ciencia por Faraday, a estas partículas provistas de su carga correspondiente y *disociación electrolítica, ionización* o *iontización*, al fenómeno del desdoblamiento de una molécula en sus iones.

(1) Zeitsch. für Phys. Chem. *1*, 631 (1887).

En el caso del cloruro potásico se forma el ión cloro con una carga negativa y el ión potasio con carga positiva. El origen de esta carga nos lo explica con facilidad la teoría electrónica de la constitución de los átomos: en efecto, basta suponer que en el momento de la disociación uno de los electrones que rodean al núcleo central del átomo de sodio pasa a formar parte de los electrones que giran alrededor del núcleo positivo del cloro. Este tendrá un electrón más de los que posee en el estado neutro y, por tanto, aparecerá con una carga negativa, en tanto que el átomo de sodio, que ha perdido una carga negativa, poseerá un exceso de carga positiva equivalente a la del electrón perdido; la disolución permanecerá eléctricamente neutra, porque la carga del ión sodio es igual y de signo contrario a la del ión cloro.

Los iones cargados positivamente se llaman *cationes* y los que tienen carga negativa *aniones*. La justificación de estos nombres la hallaremos al explicar el mecanismo de la conductividad de los electrólitos.

La carga de los iones puede variar, no sólo en átomos de naturaleza distinta, sino también en un mismo elemento; así, por ejemplo, se sabe que el estaño de las sales estánnicas da iones con una carga dos veces mayor que en las sales estannosas. Sin embargo, es fácil de demostrar que la carga de cada ión es un múltiplo muy sencillo de las cargas que poseen otros iones tales como el hidrógeno, el cloro, etc. Hasta ahora no ha sido posible hallar iones cuya carga sea inferior a la de estos últimos, lo cual, unido a otras consideraciones, ha llevado a la conclusión de que la carga negativa de un ión cloro es la correspondiente a un solo electrón, es decir, $1{,}591 \times 10^{-19}$ culombios; por consiguiente, puede admitirse que el ión cloro y todos los iones que poseen la misma carga, consisten en un átomo, o en un grupo de átomos, con un electrón de más que en el estado molecular o neutro. La carga del ión potasio neutraliza exactamente la del cloro-ión y, por tanto, debemos admitir que su carga positiva proviene de la pérdida de un electrón.

El gas cloro, tal como se observa en el laboratorio, es de color amarillo verdoso, olor desagradable y penetrante, medianamente soluble en el agua, a la que descompone bajo la acción de la luz y sus moléculas están constituídas por dos átomos del elemento cloro, cada uno de los cuales posee los electrones necesarios para neutralizar justamente la carga positiva del núcleo material. La constitución del cloro ionizado, como hemos visto, es completa-

mente distinta, pues no está formado por moléculas y los átomos van acompañados de un exceso de electrones. Dada la diferencia entre la constitución de un ión cloro y la del cloro molecular, tal como se presenta en el estado gaseoso, no debe extrañarnos que las propiedades de uno y de otro sean completamente distintas; así vemos que una disolución de cloruro potásico, aun poseyendo gran cantidad de iones cloro, es completamente incolora, inodora y estable. Tampoco los iones potasio reaccionan con el agua, como lo haría el potasio metálico. Por tanto, podemos afirmar que los iones poseen propiedades distintas de las de los elementos de que derivan, quedando así anulada la mayor de las objeciones que los químicos opusieron a la teoría de la disociación electrolítica.

Hemos dicho que la descomposición de las moléculas de un cuerpo en iones no es más que parcial; el número de las moléculas ionizadas depende de la temperatura y de la concentración, de la misma manera que en las disociaciones puramente químicas. Llamaremos *grado de ionización* a la relación entre el número de moléculas ionizadas y el número total de moléculas disueltas, de modo que si N' es el número de las primeras y N el de las segundas, el grado de disociación, γ, será:

$$\gamma = \frac{N'}{N}$$

Este coeficiente es constante para una misma concentración y temperatura, de manera que si por un artificio cualquiera, separamos las moléculas ionizadas, una parte de las no descompuestas se ionizará hasta que la relación $\frac{N'}{N}$ adquiera el mismo valor de antes.

Por cada molécula-gramo disuelta se disocia la fracción γ. Si suponemos, como en el caso del cloruro potásico, que la disociación produce dos iones, el número de éstos será 2γ. Por otra parte la fracción de las moléculas no ionizadas vendrá dada por $1 - \gamma$, de manera que la disolución de una molécula contiene $1 - \gamma + 2\gamma = 1 + \gamma$ elementos moleculares, cada uno de los cuales interviene independientemente en la producción de la presión osmótica, del incremento en la temperatura de ebullición o del descenso del punto de congelación y, por tanto, $1 + \gamma$ será el factor i por el cual deben multiplicarse los resultados obtenidos al aplicar las leyes de las

disoluciones de no-electrólitos, si se quiere que conserven su validez para las disoluciones que conducen la corriente eléctrica.

PROBLEMA 4. — Calcular la presión osmótica a 18° C. de una disolución de ácido clorhídrico que contiene 3,65 gr. por litro. El grado de disociación electrolítica de este ácido en estas condiciones es 0,925.

Según la teoría electrónica, la menor carga eléctrica que puede existir es el electrón y, por tanto, la carga de los iones ha de ser un múltiplo entero de la de aquél. Como el cloro-ión posee la carga de un solo electrón todos los demás iones han de tener una carga igual o múltiple entero de la de éste. Un ión será monovalente, divalente, trivalente, etc., según que su carga equivalga a la de uno, dos, tres, etc., electrones.

Los iones se representan por su fórmula química acompañada de tantos signos de adición o de sustracción como sean sus cargas positivas o negativas. También suele sustituirse el signo + por un punto y el — por un acento. A continuación ponemos ejemplos de algunos iones con sus símbolos correspondientes:

Hidrógeno-ión	$\overset{+}{H}$ o $H^{\cdot}$	Cloro-ión	$\overset{-}{Cl}$ o Cl'
Ferroso-ión	$\overset{++}{Fe}$ o $Fe^{\cdot\cdot}$	Azufre-ión	$\overset{=}{S}$ o S''
Potasio-ión	$\overset{+}{K}$ o $K^{\cdot}$	Nitrato-ión	$N\overset{-}{O}_3$ o NO_3'
Amonio-ión	$\overset{+}{N}H_4$ o $NH_4^{\cdot}$	Sulfato-ión	$S\overset{=}{O}_4$ o SO_4''

5. Reglas para conocer los iones que originan los electrólitos.— Cuando la molécula del cuerpo que se ioniza está formada exclusivamente por dos átomos, el componente de carácter metálico queda cargado positivamente, constituyendo el catión; el otro componente toma carga negativa y forma el anión. El número de cargas es siempre igual al de valencias que presenta el cuerpo que forma el ión en el compuesto ionizado.

Si el cuerpo que se ioniza es una sal, el metal forma el catión y el resto de la molécula el anión.

Las bases dan siempre aniones OH′ en número igual al de hidróxilos que existan en la molécula, constituyendo el catión el resto de la misma. Esta regla es absolutamente general, porque la propiedad básica de un compuesto está determinada exclusivamente por los iones OH′ que produce al ionizarse.

Análogamente, los ácidos deben sus propiedades específicas a los iones $H^{\cdot}$ que dan al disolverse; su ionización tiene lugar separando tantos iones $H^{\cdot}$ como hidrógeno básico exista en la molécula y constituyendo el anión el resto de la misma.

En cuanto a la carga de los iones está siempre determinada por la valencia y al formular una ionización debe tenerse en cuenta que la suma algébrica de las cargas eléctricas ha de ser igual en ambos miembros de la ecuación.

Al aplicar las reglas generales que acabamos de exponer, no debe olvidarse que la ionización se realiza por grados o escalonadamente. En efecto, el sulfato potásico, por ejemplo, sufre una primera ionización que podemos representar de la manera siguiente:

$$K_2SO_4 \rightleftarrows KSO_4' + K^{\cdot}$$

y a su vez el ión KSO_4' se ioniza según la ecuación:

$$KSO_4 \rightleftarrows SO_4'' + K^{\cdot}$$

de manera que, siendo todas estas ecuaciones de equilibrio, han de existir simultáneamente en la disolución los iones KSO_4', SO_4'' y $K^{\cdot}$.

Para mejor comprensión de todo lo que acabamos de decir damos a continuación unos ejemplos de electrólitos y de los iones que originan.

$ClH \rightleftarrows Cl' + H^{\cdot}$	$ClNa \rightleftarrows Cl' + Na^{\cdot}$
$CuSO_4 \rightleftarrows SO'' + Cu^{\cdot\cdot}$	$H_2SO_4 \rightleftarrows HSO_4' + H^{\cdot}$
$NaNO_3 \rightleftarrows NO_3' + Na^{\cdot}$	$HSO_4 \rightleftarrows SO_4'' + H^{\cdot}$
$Na_2S \rightleftarrows S'' + 2Na^{\cdot}$	$NH_4Cl \rightleftarrows Cl' + NH_4^{\cdot}$
$NaOH \rightleftarrows OH' + Na^{\cdot}$	$NH_4OH \rightleftarrows OH' + NH_4^{\cdot}$
$K_3Fe(CN)_6 \rightleftarrows Fe(CN)_6''' + 3K^{\cdot}$	$K_4Fe(CN)_6 \rightleftarrows FeCN)_6'''' + 4K^{\cdot}$
$CH_3 - COOH \rightleftarrows CH_3 - COO' + H^{\cdot}$	$HCOONa \rightleftarrows HCOO' + Na^{\cdot}$

La ionización de las sales complejas, tales como el ferrocianuro potásico comprendido en los ejemplos anteriores, que contienen más de un metal pueden dar lugar a alguna duda. En este caso

basta recordar que dicho cuerpo es una sal del ácido ferrocianhídrico, $H_4Fe(CN)_6$; el potasio debe formar el catión y el resto de la molécula, $Fe(CN)_6$, el anión que, a pesar de contener hierro, no posee ninguna de las propiedades de los cationes $Fe^{\cdot\cdot}$ o $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ característicos de las sales ferrosas y férricas.

6. **Calor de ionización.** — En general, la disolución de un electrólito en el agua, cuando no va acompañada de una reacción química, absorbe calor; esto prueba que los iones poseen más energía interna que la molécula sin ionizar. Se llama *calor de ionización* a la energía térmica que se manifiesta en el momento de la ionización de una molécula gramo de un cuerpo. Para determinarlo, si se puede excluir toda reacción química, basta disolver el cuerpo dentro de un calorímetro en la cantidad de disolvente necesaria para que su disociación sea completa. Si no llegasen a ionizarse todas las moléculas, el calor medido sería el que corresponde a las moléculas disociadas y es evidente que, si el grado de ionización fuese γ y el calor desprendido o absorbido por melécula-gramo se hallase igual a Q, el calor de ionización vendría dado por $\frac{Q}{\gamma}$

Desde hace mucho tiempo se sabe que el calor de neutralización de una base por un ácido, es igual para todos los ácidos y las bases a condición de que se opere con disoluciones suficientemente diluidas. En estas circunstancias se puede aceptar que la ionización es completa, de manera que la reacción expresada en la teoría iónica para el ácido clorhídrico y el hidróxido sódico será:

$$Cl' + H^{\cdot} + OH' + Na^{\cdot} = Cl' + Na^{\cdot} + H_2O,$$

puesto que el cloruro sódico que se forma también estará completamente ionizado. Por tanto, en la neutralización de un ácido por una base en disolución suficientemente diluída, la única modificación consiste en la desaparición de los iones $H^{\cdot}$ y OH', que se unen para formar una molécula de agua, y el calor desprendido mide, pues, el calor de ionización de este cuerpo, cualquiera que sea el ácido o la base que reaccionan.

Si se neutraliza un ácido, parcialmente ionizado, por medio de una base completamente disociada, el calor de neutralización será menor, puesto que una parte del mismo debe emplearse en la ionización del ácido no disociado; si el grado de ionización de éste es γ

y llamamos d a su calor de ionización, el calor de neutralización del ácido será:

$$D = 13680 - (1 - \gamma)\, d \text{ calorías,}$$

puesto que el calor de ionización del agua, o sea, el de neutralización de los ácidos y bases completamente ionizados, es de 13680 calorías pequeñas. De esta igualdad podemos despejar d cuyo valor será posible determinar una vez conocidos experimentalmente los de D y γ.

Cuando de una mezcla de sales muy diluídas se precipita un cuerpo insoluble, se desprende una cantidad de calor que sólo depende de la naturaleza de este cuerpo. Así, por ejemplo, en la precipitación del cloruro argéntico mediante el ácido clorhídrico y el nitrato de plata o del cloruro potásico y el acetato argéntico se desprenden siempre 15800 cal., lo cual se explica fácilmente con la teoría iónica con sólo ver que en las dos reacciones:

$$H^{\cdot} + Cl' + Ag^{\cdot} + NO =_3' = AgCl + H^{\cdot} + NO_3' + 15800 \text{ cal.}$$

$$K^{\cdot} + Cl' + Ag^{\cdot} + CHCOO' = AgCl + K^{\cdot} + CH_3COO' + 15800 \text{ cal.}$$

la reacción queda limitada a la desaparición de los iones Cl' y $Ag^{\cdot}$.

Análogamente se explica la ley llamada de las constantes térmicas de Tommasi, según la cual la cantidad de calor desprendida en la sustitución de un metal por otro en una sal, es siempre la misma independientemente del ácido de ésta. En este caso, la reacción química queda limitada a la transformación de un metal al estado de ión a expensas de la carga positiva de otro ión como, por ejemplo, en la precipitación del cobre por el cinc:

$$CuSO_4 + Zn = ZnSO_4 + Cu$$

que, expresada en la teoría iónica, se transforma en:

$$Cu^{\cdot\cdot} + SO_4'' + Zn = Zn^{\cdot\cdot} + SO_4'' + Cu$$

y eliminando los iones que no intervienen, queda reducida a la siguiente:

$$Cu^{\cdot\cdot} + Zn = Zn^{\cdot\cdot} + Cu.$$

Por ella se comprende fácilmente que el calor de reacción debe ser, simplemente, la diferencia entre los calores de ionización de ambos metales.

Estos ejemplos, a los que tendremos que hacer referencia más adelante, nos demuestran claramente cuán fecunda ha sido la teoría de la disociación electrolítica para todas las ramas de la Química.

7. Mecanismo de la conductividad de los electrólitos. — Cuando en el agua, que como sabemos es un mal conductor de la corriente eléctrica, disolvemos cloruro sódico, aparecen inmediatamente los iones Cl′ y Na˙. Si en la disolución introducimos dos electrodos unidos a los bornes de un generador eléctrico, los iones Cl′ cargados negativamente serán atraídos por el electrodo positivo o ánodo, en virtud de las atracciones y repulsiones que se ejercen entre cuerpos electrizados de distinto o de igual signo. Cuando aquel ión se ponga en contacto con el ánodo, perderá su carga negativa que se neutralizará con la de signo contrario del electrodo o, mejor dicho, seguirá su camino a lo largo del conductor formando la corriente eléctrica. El ión, al perder su carga, perderá también las propiedades que le caracterizaban como a tal, y el cloro atómico resultante se polimerizará inmediatamente, para formar moléculas del gas, bien conocido, de olor sofocante y de color amarillo verdoso. Por otra parte, también el ión Na˙ perderá su carga positiva al llegar a ponerse en contacto con el cátodo y el sodio, sin la carga eléctrica positiva que le comunicaba propiedades especiales y distintas de las que posee en el estado metálico, reaccionará con el agua con desprendimiento de hidrógeno y formación de sosa cáustica, según la conocida reacción:

$$2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2.$$

Nuevas moléculas se ionizarán, nuevos iones perderán por pares sus cargas y, mientras haya moléculas ionizables, la conductividad de la disolución estará asegurada. Vemos, pues, que los encargados de conducir la corriente a través del electrólito son los iones; el agua pura no tiene prácticamente iones análogamente al ácido clorhídrico anhidro y puro, que tampoco está ionizado y que, por tanto, han de ser malos conductores de la corriente eléctrica. Sin embargo, bastará disolver el ácido clorhídrico en el agua para



que aparezcan en ésta los iones Cl′ y H˙; en este momento se pondrá de manifiesto la conductividad de la disolución.

8. Reacciones secundarias en los electrodos. — Es muy poco frecuente que los iones, al perder su carga en los electrodos por el mecanismo del paso de la corriente eléctrica, aparezcan con la misma estructura molecular que poseían en el estado de ión. Generalmente tienen lugar reacciones secundarias, sufriendo alguna de las transformaciones siguientes:

1.ª Se descomponen, como ocurre con el acetato-ión:

$$\underset{\text{acetato-ión}}{2CH_3 - COO'} + \underset{\text{cargas positivas}}{2 \oplus} = \underset{\text{etano}}{C_2H_6} + CO_2$$

2.ª Reaccionan entre sí polimerizándose:

$$2\ Cl' + \oplus = Cl_2 \text{ (cloro molecular)}$$

$$2HSO_4' + 2 \oplus = 2HSO_4 \text{ y seguidamente: } 2HSO_4 = \underset{\text{ácido persulfúrico}}{H_2S_2O_8}$$

3.ª Reaccionan con el electrólito:

$$8H^{\cdot} + HNO_3 + 8 \ominus = NH_3 + 3H_2O$$

reacción secundaria que tiene lugar en el cátodo al electrolizar una disolución de ácido nítrico.

4.ª Reaccionan con el disolvente:

$$2Na^{\cdot} + 2H_2O + 2 \ominus = 2NaOH + H_2$$

$$2SO_4'' + 2H_2O + 4 \oplus = 2H_2SO_4 + O_2$$

5.ª Reaccionan con el electrodo. Así sucede, por ejemplo, si se electroliza con electrodos de cobre la disolución de un sulfato; el ión SO_4'' al ser descargado se une con el electrodo formando sulfato cúprico:

$$SO_4'' + Cu + 2 \oplus = CuSO_4$$

Estos ejemplos harán comprender fácilmente cuán grande ha de ser el número de reacciones que la corriente eléctrica puede provocar a su paso por un electrólito y cuán anchos los horizontes de la Electroquímica.

CAPÍTULO III

LEY DE FARADAY

1. Ley de Faraday. — Recordemos que cuando se introducen dos electrodos cargados con distinto signo en la disolución de un electrólito, los aniones son atraídos por el ánodo y los cationes por el cátodo. Cuando un anión llega al ánodo, le cede su exceso de electrones, o lo que hemos llamado su carga negativa, y éstos, moviéndose a lo largo del conductor, que forma el circuito externo, llegan al cátodo y neutralizan la carga de un catión. Veamos si esta interpretación del mecanismo de la conductividad de los electrólitos puede servirnos para deducir la cantidad de electricidad necesaria para descomponer cierto número de gramos del electrólito.

Llamaremos ión-gramo de un cuerpo al número de gramos de éste igual al peso molecular, o sea, a la suma de los pesos atómicos de los átomos que forman el ión. Así, por ejemplo, un ión-gramo de hidrógeno (peso atómico igual a uno) será un gramo de este cuerpo, como un ión-gramo de cobre son 63,5 grs. de este metal, puesto que su peso atómico es 63,5. Del mismo modo, un ión-gramo de SO_4'' son $32 + 4 \times 16 = 96$ grs.

Se ha determinado que la carga de todos los iones contenidos en un ión-gramo de un electrólito cualquiera es de 96500 culombios por cada valencia del mismo; luego, cada ión-gramo que se deposite sobre el electrodo cederá $96500 \times n$ culombios, si n es la valencia del ión. Por lo tanto, se podrá afirmar que *la cantidad de electricidad necesaria para poner en libertad un ión-gramo de un electrólito será tantas veces* 96500 *culombios como sea la valencia del ión.* Tal es la ley de Faraday (1) enunciada en una forma más apta para las aplicaciones que la empleada por su autor.

---

(1) «Experimental researches in Electricity». Everiman's Library Series, p. 48-84.



2. Equivalente electroquímico. — Sea m el peso molecular del ión y n su valencia. La cantidad de electricidad, Q, necesaria para dejar en libertad p gramos del ión, puede deducirse de la siguiente proporción:

$$\frac{n \times 96500}{m} = \frac{Q}{p},$$

de donde:

$$Q = 96500 \times n \frac{p}{m},$$

o bien:

$$p = \left(\frac{m}{n} \times \frac{1}{96500}\right) Q.$$

Esta fórmula expresa algébricamente la ley de Faraday y nos permite descomponerla fácilmente en las dos siguientes: 1.ª El peso de cuerpo descompuesto es directamente proporcional a la cantidad de electricidad. 2.ª También es directamente proporcional al equivalente químico $\frac{m}{n}$, del mismo. (Se llama equivalente químico de un cuerpo el cociente de su peso molecular por la valencia).

La expresión entre paréntesis representa la cantidad en peso del electrólito depositada o descompuesta por un culombio y se llama *equivalente electroquímico* del ión considerado.

3. Recíproca de la ley de Faraday. — Las cargas disponibles en los electrodos no siempre se invierten en la neutralización de cargas contrarias de los iones para precipitarlos. Sucede frecuentemente que aquellas cargas se unen a los átomos del metal que forma el electrodo transformándolo en iones, con lo cual el electrodo se disuelve. Estas disoluciones, muy frecuentes en el ánodo, tienen lugar conforme a una ley recíproca de la de Faraday, que dice: *la disolución de un metal en el ánodo necesita* 96500 *culombios por cada ión-gramo disuelto y por cada valencia.*

Siendo tan grande el número de reacciones provocadas por la corriente eléctrica, no será fácil indicar para cada caso el modo en que debe aplicarse la ley de Faraday. El mejor criterio consiste en observar el número de cargas eléctricas o de valencias que intervienen en la reacción y tener presente que cada una de éstas consume 96500 culombios por molécula o ión-gramo.

Hay que tener en cuenta que en muchos casos el cuerpo formado, destruído o modificado, lo es por una reacción secundaria y que la ley de Faraday, en general, sólo es aplicable a las reacciones primarias; en este caso el valor de *n*, de las fórmulas anteriores, sólo podrá deducirse considerando atentamente el mecanismo de las reacciones secundarias y el número de cargas que intervienen en las primarias. Como ejemplo citaremos la obtención del iodoformo por electrólisis de una disolución acuosa de ioduro potásico, carbonato de sosa y alcohol. La corriente eléctrica deposita iodo en el ánodo que luego reacciona con el alcohol dando iodoformo.

$$10\,I + CH_3-CH_2OH + H_2O = CHI_3 + CO_2 + 7HI$$

Por tanto, la formación de iodoformo es debida a una reacción secundaria completamente análoga a la que se emplea para obtenerlo por vía química y la preparación de una molécula-gramo de CHI_3 exige diez átomos de iodo, que son depositados por 10×96500 culombios. La ecuación electroquímica deberá formularse de la siguiente manera:

$$10\,I' + CH_3-CH_2OH + H_2O + 10\,\oplus = CHI_3 + CO_2 + 7HI$$

Siendo el iodo monovalente, y el peso molecular del iodoformo 394, la ley de Faraday nos dice que para obtener un kilogramo de este cuerpo hacen falta:

$$Q = 96500 \times n\frac{p}{m} = 96500 \times 10 \times \frac{1000}{394}\text{ culombios.}$$

4. Aplicaciones de la ley de Faraday. Culombímetros. — La ley de Faraday es una de las leyes naturales más exactas que se conocen, de manera que, cantidades iguales de electricidad depositan cantidades rigurosamente iguales de un mismo metal, cualquiera que sea la época, el lugar y las condiciones en que se opere. Sin embargo, hay que tener en cuenta que raramente la corriente se invierte en un solo proceso químico; uno de estos casos excepcionales es el de la electrólisis de una disolución de nitrato argéntico, de la cual la plata se deposita con exclusión de todo otro proceso, si se opera en condiciones favorables. De aquí la definición de amperio internacional (culombio por segundo) como la inten-

sidad de una corriente que deposita 0,001118 grs. de plata por segundo.

Una de las aplicaciones más importantes de la ley de Faraday consiste en la determinación de la cantidad de electricidad que atraviesa un circuito mediante los *culombímetros*. Son estos aparatos cubas electrolíticas, en las cuales tiene lugar un solo proceso electroquímico, de tal naturaleza, que los productos resultantes pueden ser medidos con exactitud y facilidad. Los más empleados son el de plata, el de cobre y el de gas detonante.

El culombímetro de plata (también se conocen estos aparatos con el nombre de voltámetros) consiste en un crisol de platino en comunicación con el polo negativo y una lámina de plata purísima, que actúa de ánodo, colocada dentro del crisol, provisto de una disolución de nitrato argéntico al 25 ó 30 por 100. Al paso de la corriente se disuelve la plata del ánodo y se precipita la misma cantidad sobre las paredes interiores del vaso de platino que funciona de cátodo. Si conocíamos el peso de éste, antes de la electrólisis, y lo pesamos después (completamente limpio y seco) la diferencia entre las dos pesadas nos dará la plata depositada, y, por la ley de Faraday, será fácil calcular los culombios a que equivale. Este aparato, de uso muy frecuente para medir pequeñas cantidades de electricidad, debe emplearse con una intensidad máxima de 0,02 amperios por centímetro cuadrado de superficie útil del cátodo y de 0,2 amperios para el ánodo. Suele envolverse el ánodo en una hoja de papel pergamino, para evitar que se depositen sobre el cátodo las partículas de plata que pueden desprenderse mecánicamente.

Como acabamos de ver, es indispensable que la relación entre la intensidad y la superficie del electrodo no pase de ciertos límites. Se llama *densidad de corriente* en un electrodo el cociente de la intensidad que lo atraviesa por la superficie del mismo. Industrialmente se suele expresar en amperios por metro cuadrado y su valor, de gran importancia, determina en muchos casos la naturaleza de las reacciones producidas por la corriente eléctrica.

El culombímetro de cobre está constituído por una cuba provista de una disolución acuosa que contiene 125 grs. de sulfato cúprico cristalizado, 50 grs. de ácido sulfúrico y 50 grs. de alcohol por litro. Los ánodos están formados por dos láminas de cobre envueltas en papel pergamino, entre las cuales se coloca otra que funciona de cátodo. Mediante dos pesadas se determina la cantidad

de cobre separada en el cátodo que nos dará, por un cálculo muy sencillo, el número de culombios a que equivale. El electrodo, antes de ser pesado, se lava con agua destilada y con alcohol y se seca rápidamente en una estufa de aire caliente a 160°. La densidad de corriente puede variar entre 0,005 y 0,02 amperios por cm^2.

En los culombímetros de gas detonante se mide el volumen de oxígeno y de hidrógeno que se desprenden en dos electrodos de níquel sumergidos en una disolución de sosa cáustica al 15 por 100, exenta de cloruros. La mezcla gaseosa se recoge en campanas graduadas y la lectura del volumen formado en la unidad de tiempo, sin necesidad de balanza, permite determinar rápidamente la intensidad de la corriente.

PROBLEMA 5. — Por una disolución de $CuCl_2$ pasa una corriente de 0,2 amperios durante una hora. ¿Qué cantidad de cobre se depositará en el cátodo?

PROBLEMA 6. — Por un ánodo de cobre en una disolución de H_2SO_4 pasan 2 amperios durante dos horas. ¿Qué cantidad de cobre se habrá disuelto?

PROBLEMA 7. — ¿Cuánto tiempo debe pasar una corriente de un amperio para producir un litro de oxígeno a la presión normal y a la temperatura de 0° C.?

PROBLEMA 8. — Determinar la intensidad media de una corriente que en 2 horas ha depositado 1,5 grs. de cobre en el voltámetro de este metal.

PROBLEMA 9. — En una disolución de $ZnSO_4$ una corriente de dos amperios ha depositado un gramo de cinc en una hora. Simultáneamente con el depósito de cinc se desprende hidrógeno. ¿Qué cantidad de éste se ha formado? ¿Con qué rendimiento se ha depositado el cinc?

PROBLEMA 10. — Sabiendo que el ión-gramo de todos los cuerpos está formado por $60,6 \times 10^{22}$ iones, determinar la carga en culombios de cada ión.

PROBLEMA 11. — Cuando un faradio (96500 culombios) pasa por una disolución de sulfato sódico, en el cátodo se desprende un equivalente de hidrógeno y se forma un equivalente de hidróxido sódico, mientras en el ánodo aparece un equivalente de oxígeno y otro de ácido sulfúrico. Demostrar que este hecho experimental no puede explicarse con arreglo a la ley de Faraday, suponiendo que los iones sean $\overset{=}{SO_3}$ y $\overset{++}{Na_2O}$ y que, en cambio, se explica bien con la teoría de los iones, tal como se expuso en el capítulo anterior, que admite la existencia de los iones $\overset{=}{SO_4}$ y $\overset{+}{Na}$.

Ejercicio práctico. Manera de calibrar un amperímetro. — Por la definición que se ha dado del amperio internacional, el mejor procedimiento para calibrar un amperímetro consiste en compararlo con un voltámetro. Como instrumento fácil de construir y de ma-

nejar, nos serviremos del culombímetro de cobre que colocaremos en serie con el amperímetro, una resistencia variable, un interruptor y un par de acumuladores de plomo, que puedan suministrar una intensidad muy superior a la máxima del amperímetro.

Colocado en su lugar el cátodo del voltámetro, se cierra el circuito y se regula la resistencia variable para obtener la intensidad con que se quiere operar. Conseguido esto, se lava el cátodo del culombímetro, se seca de la manera que hemos explicado anteriormente y se pesa. Inmediatamente se vuelve a su lugar y se cierra el circuito, anotando la hora en que se ha empezado y la intensidad marcada por el amperímetro. El tiempo que debe durar la operación depende de la balanza con que se hacen las pesadas del cátodo; en efecto, es preciso depositar una cantidad de cobre que pueda pesarse con una aproximación equivalente a la de la lectura del amperímetro. Como ésta raramente es mayor del 1 por ciento, será preciso que la balanza nos permita apreciar con la misma exactitud el peso del cobre depositado. Por tanto, si se dispone de una balanza que aprecie miligramos bastará depositar un decigramo de cobre; en cambio, con una balanza sólo sensible al decigramo, necesitaremos pesar por lo menos, 10 grs. de cobre. Sabida la cantidad de cobre que deseamos depositar, calcularemos, aproximadamente, el tiempo necesario y procuraremos mantener constante la intensidad. Lavaremos y secaremos nuevamente el cátodo del culombímetro, lo pesaremos y, de su aumento de peso, deduciremos la intensidad real de la corriente. Estas determinaciones deben repetirse para intensidades que sean las fracciones $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{5}$, $\frac{1}{2}$ y $\frac{1}{1}$ de la intensidad máxima que pueda señalar el amperímetro. Con los datos obtenidos se construye una curva sobre un papel cuadriculado, en la que las abscisas corresponden a la intensidad marcada por el amperímetro y las ordenadas a la obtenida con el culombímetro. Esta curva nos permitirá reducir rápidamente la lectura del amperímetro a los valores reales de la intensidad.

CAPÍTULO IV

TRANSPORTE DE IONES

1. Transporte de iones. Teorema de Hittorf. — Cuando se electroliza una disolución de ácido clorhídrico, se obtiene un desprendimiento de cloro en el ánodo y de hidrógeno en el cátodo. Parece que alrededor del ánodo, después de la electrólisis, debería faltar una cantidad de cloro igual a la que se ha desprendido y, sin embargo, la experiencia demuestra que la pérdida de cloro-ión y de hidrógeno-ión alrededor del ánodo y del cátodo, respectivamente, es menor de lo que hace suponer el desprendimiento gaseoso de los electrodos. Esto nos prueba que, durante la electrólisis, cierta cantidad de cloro, que no estaba cerca del ánodo, ha sido transportada hacia él y que, análogamente, el hidrógeno es transportado hacia el cátodo. Estos fenómenos se conocen con el nombre de *transporte de iones*, porque, efectivamente, la corriente eléctrica transporta los iones a través del electrólito.

El número de aniones transportados en la dirección del ánodo casi nunca es igual al de los cationes transportados hacia el cátodo. En el caso del ácido clorhídrico, para cada ión cloro acarreado hacia el ánodo, cinco iones $H^{\cdot}$ lo son hacia el cátodo. El origen de estas diferencias está en la desigualdad de las velocidades con que se mueven los iones en el seno de un líquido según la resistencia de frotamiento que en él encuentran.

Consideremos la electrólisis de una disolución de ácido clorhídrico con un ánodo de plata y un cátodo de platino, que representaremos abreviadamente de la siguiente manera:

$$\overset{+}{Ag} \mid HCl + aq. \mid \overset{-}{Pt}^{\cdot}$$

En esta electrólisis se desprende hidrógeno en el cátodo, mientras el cloro formado en el ánodo, se combina con éste formando cloruro argéntico, cuerpo insoluble. Consideremos tres regiones en la cuba electrolítica; la primera comprende todo el líquido que rodea al ánodo y le llamaremos *anólito*; la segunda comprende la zona media en la cual, si la electrolisis no es demasiado larga, no debe variar la concentración; la tercera o región catódica, contiene el líquido que rodea al cátodo y se llama *católito*. Para fijar las ideas supondremos que se opera en la cuba representada por la figura 2ª.

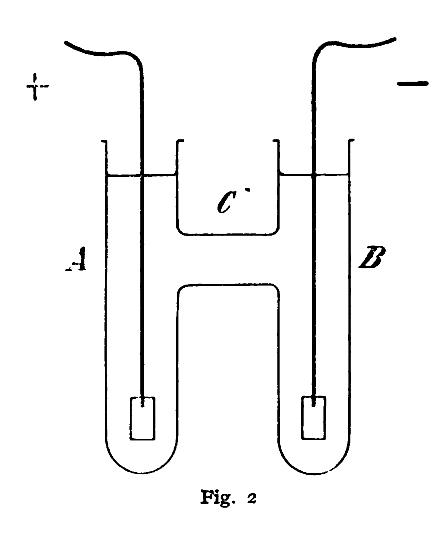


Fig. 2

Con el objeto de facilitar la comprensión, representemos las moléculas de ácido clorhídrico como si estuviesen colocadas en dos filas, una de ellas constituída por los aniones Cl′ y la otra por los cationes H˙. El número de moléculas o parejas de círculos blancos, y negros vendrá representado por la longitud de las rectas NN′ (figura 3). Las porciones de esta recta, situadas a la izquierda de la PP′, representan las moléculas del compartimiento anódico. Las que se hallan a la derecha de QQ′ representarán las del compartimiento catódico, mientras que las comprendidas entre PP′ y QQ′ corresponderán al número de moléculas del compartimiento central, que será invariable en el curso de la electrólisis.

Al paso de la corriente eléctrica los iones, atraídos y repelidos por los electrodos, se ponen en movimiento. Supongamos que los cationes (círculos blancos) se mueven más rápidamente que los aniones. Representemos por A_6A_1 y por C_6C_1 a los aniones y cationes respectivamente o a los productos de su descarga después de la electrólisis. La cantidad de aniones depositados (círculos atravesados por una raya oblícua) será A_6A_4, puesto que, por los fenómenos de la electrólisis, han quedado sin compañero de carga contraria y, si alguno de ellos quedase sin descargar, el compartimiento anódico poseería una carga negativa que atraería los cationes de los demás compartimientos hasta restablecer la neutralidad. Por

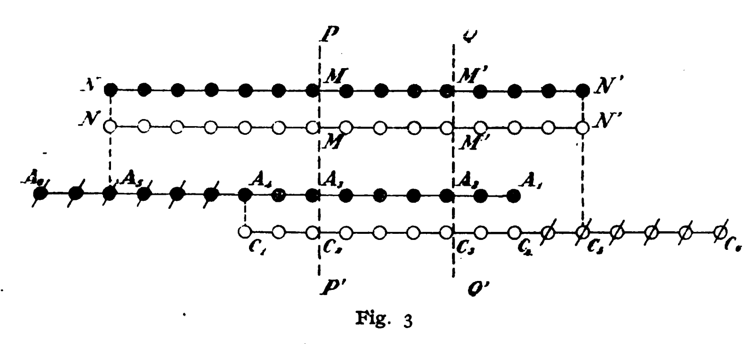


Fig. 3

la misma razón, C_6C_4 representará los cationes depositados que, como sabemos, son en igual número que los aniones. Por tanto, $C_6C_4 = A_6A_4$.

Fácilmente se comprende que en el compartimiento medio no ha habido cambio de concentración, pero sí en los anódico y catódico. En efecto, la cantidad de ácido clorhídrico en el ánodo era antes NM y ahora ha quedado reducida a A_4A_3, y en el cátodo ha pasado de M'N' a $C_3C_4 = A_2A_1$. Por consiguiente, la pérdida de ácido clorhídrico en el ánodo ha sido A_5A_4 y en el cátodo C_5C_4, que son distintas, y de aquí que las concentraciones en los compartimientos extremos no sean iguales, como lo eran antes de la electrólisis.

Siendo la velocidad de los aniones proporcional al desplazamiento de NN', se ve por la figura que la pérdida de ácido clorhídrico en el cátodo, p_c, es proporcional a la velocidad de los aniones y, de un modo análogo, que la pérdida anódica, p_a, es propor-

cional a la velocidad de los cationes. Tal es el teorema de Hittorf, establecido por este físico como resultado de sus investigaciones sobre los cambios de concentración en los electrodos durante la electrólisis (1), cuya expresión algébrica será:

$$\frac{p_a}{u} = \frac{p_c}{v}. \qquad (1)$$

donde, u representa la velocidad con que se mueven los cationes y v la de los aniones.

2. Números o índices de transporte. — La pérdida total, f, de ácido clorhídrico, es decir, la cantidad de este ácido descompuesto por la corriente, que puede calcularse por la ley de Faraday, será igual a la suma de las pérdidas en el compartimiento anódico, p_a, y en el catódico, p_c puesto que la concentración en el compartimiento medio permanece invariable; por consiguiente, se tendrá:

$$f = p_a + p_c \qquad (2)$$

La ecuación (1) se transforma fácilmente en:

$$\frac{u}{v} = \frac{p_a}{p_c}$$

de donde:

$$\frac{u}{u+v} = \frac{p_a}{p_a + p_c} = \frac{p_a}{f}, \text{ y } \frac{v}{u+v} = \frac{p_c}{p_a + p_c} = \frac{p_c}{f}. \qquad (3)$$

A la relación $\frac{v}{u+v}$ le llamó Hittorf *número o índice de transporte* del anión y en lo sucesivo lo representaremos por la letra n. De un modo análogo $\frac{u}{u+v}$ recibe el nombre de número de transporte del catión y su valor es $1 - n$; en efecto, $1 - n = 1 - \frac{v}{u+v} = \frac{u}{u+v}$. Por consiguiente, podremos escribir:

$$n = \frac{v}{u+v} = \frac{p_c}{f}, \text{ y } 1 - n = \frac{u}{u+v} = \frac{p_a}{f}$$

(1) «W. Hittorf, Ueber die Wanderungen der Ionen». Clásicos de Ostwald números 21 y 23.

y dividiendo miembro a miembro, resulta:

$$\frac{n}{1 - n} = \frac{v}{u}, \tag{4}$$

expresión de la cual haremos uso más adelante.

3. Determinación experimental de los índices de transporte.— Para llevar a cabo estas determinaciones se investiga la pérdida de concentración en uno de los compartimientos anódico o catódico al pasar por la cuba un número determinado de culombios; las fórmulas (3) nos dicen que los números de transporte son las relaciones entre la pérdida anódica o catódica y la pérdida total, que puede determinarse cuando se conoce el número de culombios que han atravesado el electrólito.

A continuación ponemos un ejemplo, copiado de los trabajos publicados por Hittorf. Se electrolizó una disolución de sulfato cúprico en un recipiente, que después de la electrólisis, permitió separar el líquido del compartimiento catódico para analizarlo, y se intercaló un culombímetro de cobre en el circuito. Antes de la electrólisis, el compartimiento catódico contenía 0,5405 grs. de cobre bajo la forma de sulfato y después de la electrólisis, se encontraron 0,4089 grs., de suerte que la pérdida catódica fué, $p_c = 0,5405 - 0,4089 = 0,1316$ grs. En el culombímetro se depositaron 0,2043 gramos de cobre. Por tanto, el número de transporte del anión SO_4'' será:

$$n = \frac{p_c}{f} = \frac{0,1316}{0,2043} = 0,6442$$

y el del catión $Cu^{\cdot\cdot}$:

$$1 - n = 1 - 0,6442 = 0,3558.$$

Los números de transporte determinados de esta manera están afectados muchas veces de un error considerable debido a que muchos iones van unidos a una o más moléculas de agua, es decir, están hidratados. Su fórmula, en lugar de ser $\overset{+}{M}$ o $\overset{-}{M}$, debe representarse por $(MH_2O)^+$ o $(MH_2O)^-$, con las cuales se ve claramente que el agua de hidratación es también transportada. Esta agua, acumulándose alrededor de los electrodos, hace disminuir la concentración del electrólito y la pérdida de concentración deja de re-

presentar con exactitud la fracción de corriente transportada por los iones. En estos casos el *verdadero número de transporte* hay que determinarlo refiriendo las concentraciones del electrólito, no al agua, sino a otra substancia que no sea transportada por la corriente. Para este objeto, puede emplearse un azúcar, tal como la rafinosa, cuya concentración se determina fácilmente antes y después de la electrólisis. Los números de transporte se hallan determinando lo que varía durante la electrólisis la concentración de los iones referida a la de la rafinosa. La diferencia entre los números de transporte de Hittorf y los verdaderos es, en algunos casos, de consideración, especialmente, en las disoluciones concentradas. Por ejemplo, en una disolución 1,3 normal de LiCl, el número de transporte del catión determinado por el procedimiento de Hittorf es 0,278 y el verdadero según Washburn (1) es 0,304, lo cual significa que los iones $\overset{+}{Li}$ están mucho más hidratados que los $\overset{-}{Cl}$.

4. Aplicaciones científicas y técnicas del transporte de iones.— Los números de transporte no son constantes absolutas de cada cuerpo; la experiencia ha demostrado que varían de un modo arbitrario con la concentración de los iones y que la temperatura influye siempre en el sentido de igualar las velocidades del anión y del catión; por tanto, el número de transporte de un ión se acerca siempre a 0,5 al crecer la temperatura del electrólito.

El estudio de los números de transporte ha contribuído mucho al conocimiento de los procesos electroquímicos. Para saber cuáles son los iones que intervienen en una electrólisis hay que determinar los cambios de concentración que tienen lugar alrededor de los electrodos, puesto que siempre que un ión intervenga en la conductividad de un electrólito, su concentración en los compartimientos anódico y catódico sufrirá alguna modificación. Como ejemplo, citaremos una disolución de cloruro estánnico, $SnCl_4$, en cuya electrólisis parece que deberían intervenir los iones $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ y Cl' y, sin embargo, durante la misma, la cantidad de estaño en los compartimientos anódico o catódico no sufre la menor modificación que indique transporte; además, la velocidad relativa de los iones Cl', o sea, su número de transporte, es igual a la que estos iones poseen en una disolución de ácido clorhídrico equivalente. Todo hace creer

(1) «Journ. Amer. Chem. Soc.» **37**, 698; 1915.

que el cloruro estánnico, al disolverse, sufre una profunda hidrólisis, dando hidróxido estánnico coloidal y ácido clorhídrico:

$$SnCl_4 + 4H_2O = Sn(OH)_4 + 4HCl.$$

Solamente el ácido clorhídrico así formado conduce la corriente y el estaño se deposita en el cátodo, a consecuencia de la reducción del hidróxido estánnico producida por el hidrógeno naciente:

$$Sn(OH)_4 + 4H = 4H_2O + Sn$$

Otro ejemplo que nos demuestra la importancia del estudio de los números de transporte, para determinar la constitución de las disoluciones, está en el caso del cianuro doble de plata y de potasio. El cianuro argéntico, CNAg, se disuelve en el cianuro de potasio dando el complejo $K(CN)_2Ag$. Determinando el número de transporte de la plata en esta disolución, se encuentra que, en vez de ser transportada hacia el cátodo, lo es hacia el ánodo. Al cátodo sólo van los iones $K^{\cdot}$. Esto nos demuestra que la plata forma parte de un anión, con el cual se mueve, y, por consiguiente, en dirección al ánodo. El estudio del transporte de los iones $K^{\cdot}$, del radical CN y de la plata, prueba que el anión complejo de dicha disolución tiene por fórmula $(CN)_2Ag'$ y que, por tanto, la ionización del cianuro doble tiene lugar conforme al esquema:

$$K(CN)_2Ag \rightleftarrows K^{\cdot} + (CN)_2Ag'.$$

Supongamos que se electroliza una disolución de ácido sulfúrico entre dos electrodos inatacables de platino, a una temperatura tal que el número de transporte del ión SO_4'' sea 0,2 y, por consiguiente, el del $H^{\cdot}$, 0,8. Estos números nos dicen que cuando en el cátodo se ha depositado un gramo de hidrógeno, 0,8 grs. del mismo habrán sido transportados del compartimiento anódico hacia el catódico y, por tanto, en éste habrán desaparecido 1 — 0,8 = 0,2 grs. de hidrógeno. Por esta razón la concentración de los iones $H^{\cdot}$ en el compartimiento catódico disminuirá en esta cantidad durante la electrólisis. En el compartimiento anódico, para cada gramo del ión SO_4'' depositado, llegan allí 0,2 grs. del mismo. Si este ión no se regenerase, por cada gramo depositado en el ánodo desaparecerían en el compartimiento anódico 1 — 0,2 = 0,8 gramos de SO_4'', pero como este ión, al perder su carga, reacciona con el agua dando una molécula de ácido sulfúrico, según la reacción:

$$SO_4 + H_2O = H_2SO_4 + O$$



y este ácido se ioniza inmediatamente regenerando los iones SO_4'', resulta que la concentración de éstos aumenta en 0,2 grs. por cada gramo depositado. Resumiendo, vemos que es posible concentrar el ácido en el compartimiento anódico y diluirlo en el catódico, con el rendimiento teórico de $^1/_5$ de la corriente.

El problema del transporte de iones en una mezcla de electrólitos es más complicado. Con bastante exactitud, tal como ya demostró Hittorf, puede admitirse que cada ión transporta una fracción de la corriente proporcional a la velocidad con que se mueve y a la concentración que presenta en la disolución. Los iones que como el $H^{\cdot}$ y OH' se mueven con mucha rapidez, desempeñan un papel preponderante en los electrólitos que los contienen, aun en pequeña cantidad.

Estos ejemplos, escogidos entre los muchos que podríamos citar, creemos que bastarán para dar una idea del interés que ofrece el estudio del transporte de los iones.

Problema 12. — Se electroliza una disolución de NO_3Ag depositándose este metal en el cátodo. Antes de la electrólisis, 20 cc. del electrólito de la región catódica contenían 0,0400 grs. de plata y después se hallaron 0,0268. En el culombímetro colocado en el mismo circuito se depositaron 0,0251 grs. de plata. Determinar los números de transporte de los iones $Ag^{\cdot}$ y NO_3'.

Problema 13. — Electrolizando una disolución de $CuSO_4$ entre electrodos de cobre, este metal se disuelve en el ánodo como divalente. Antes de la electrólisis el análisis de 50 cc. del líquido anódico daba 0,6500 grs. de cobre. Se hizo pasar durante cierto tiempo una corriente que depositó en el voltámetro de plata 0,115 grs. de este metal. Después de la electrólisis los 50 cc. de anólito contenían 0,6675 grs. de cobre. Determinar los números de transporte del anión y del catión.

Problema 14. — Se electroliza una disolución $^1/_{10}$ normal de ácido sulfúrico ($^1/_{10}$ de equivalente químico de este ácido por litro) con una corriente de 0,1 amperio. Se emplean electrodos inatacables de platino, consistiendo la reacción anódica en la descarga de los iones SO_4'' que inmediatamente reaccionan con el agua produciendo ácido sulfúrico. Se pregunta cuánto tiempo debe prolongarse la electrólisis para que la concentración del ácido en el compartimiento anódico, que tiene 50 cc. de capacidad, pase a ser $^2/_{10}$ normal. Número de transporte del anión 0,170.

Problema 15. — Se electroliza una disolución que contiene 2 grs. de $CuSO_4$ por litro durante una hora con una intensidad de 0,1 amperio. Se pregunta cuál será la concentración de dicho cuerpo al final de la electrólisis en el compartimiento catódico que tiene 100 cc. de capacidad. Número de transporte del anión: 0,625.

CAPÍTULO V

CONDUCTIVIDAD DE LOS ELECTRÓLITOS

1. Conductividad especifica y equivalente; relaciones entre ambas y el volumen equivalente. — La mayor o menor facilidad con que la corriente eléctrica atraviesa un electrólito depende tanto del número de iones, como de la resistencia que éstos encuentran en su movimiento a través del conductor.

La conductividad de los electrólitos ofrece algunas particularidades; parece que colocando paralelamente en un electrólito dos electrodos de igual superficie, la corriente debería pasar exclusivamente por las caras que se hallan una enfrente de otra; sin embargo, la experiencia demuestra que las otras dos caras contribuyen también al paso de la corriente, tanto más, cuanto mayor es el espacio libre situado alrededor y detrás de los electrodos. Además, puede verse fácilmente que la corriente no se distribuye uniformemente por la superficie del electrodo, siendo, en general, bastante mayor la densidad de corriente en los bordes que en el centro.

Resistencia específica de un electrólito es la resistencia expresada en ohmios de un cubo de este líquido de un centímetro de lado. Si le llamamos r, la resistencia de una porción cualquiera del mismo electrólito, a la misma temperatura, tendrá por expresión: $r \frac{l}{f}$, donde, l representa la longitud y f la sección del conductor, todo ello expresado en centímetros. La inversa de la resistencia específica se llama *conductividad específica* y la representaremos por $\varkappa$; por consiguiente, se tendrá: $\varkappa = \frac{1}{r}$.

La conductividad específica depende de la temperatura y de la concentración del electrólito. En general, al aumentar la con-

centración, la conductividad crece, pasa por un máximo y luego decrece. En algunos casos, como para la sal común, no puede llegarse al máximo, porque antes de alcanzarlo queda saturada la disolución. (Véase la fig. 4).

Para el estudio de la Electroquímica ofrece mayor interés la llamada ***conductividad equivalente***, o ***equivalente de conductividad***, que viene representada por la conductividad de un electrólito cuando se mide entre dos electrodos paralelos, distantes un centímetro y de una superficie tal que entre ellos comprendan un

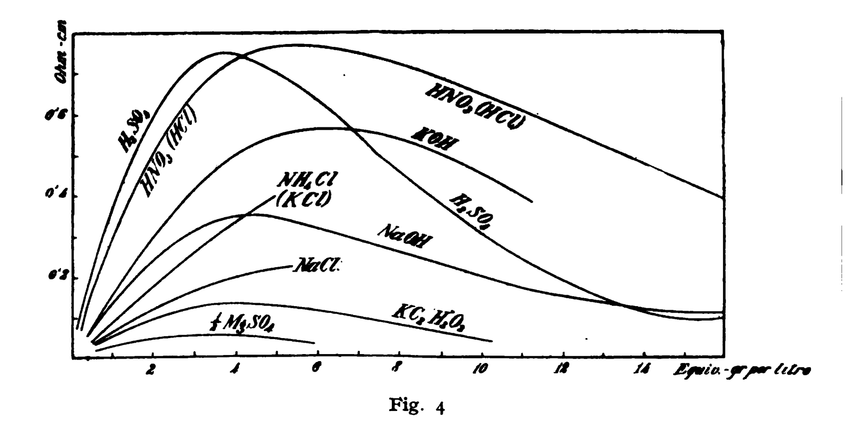


Fig. 4

equivalente-gramo del cuerpo disuelto (equivalente-gramo: tantos gramos del cuerpo como indique el cociente de su peso molecular por su valencia).

Sea η el número de equivalentes del cuerpo contenidos en cada centímetro cúbico de la disolución, lo que suele llamarse *concentración*. La *dilución* o *volumen equivalente* vendrá expresado por la inversa de η es decir, $\varphi = \frac{1}{\eta}$ y significa el número de cc. de la disolución que contienen un equivalente-gramo del cuerpo disuelto.

Supongamos que sea s la superficie que deban tener dos electrodos paralelos, a la distancia de un centímetro, para que entre ellos comprendan un equivalente del cuerpo disuelto. La conductividad del electrólito comprendido entre los dos electrodos será,

por definición, la conductividad equivalente del mismo. La conductividad de un conductor viene dada por la expresión: $\varkappa \times \frac{s}{l}$, donde, s representa la sección y l la longitud del conductor cuya conductividad específica es $\varkappa$; por consiguiente, la conductividad equivalente vendrá expresada por:

$$\Lambda_\varphi = \varkappa \frac{s}{l} = \varkappa \frac{s}{1} = \varkappa s,$$

puesto que la distancia entre los electrodos o longitud del conductor es, por definición, igual a un centímetro. Como el volumen

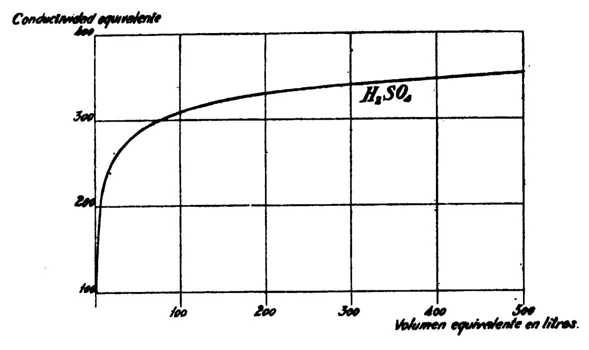


Fig. 5

comprendido entre los dos electrodos, $s \times 1$, es precisamente el volumen equivalente (contiene un equivalente del cuerpo disuelto) se tendrá:

$$\varphi = s \times 1$$

y, por consiguiente:

$$\Lambda_\varphi = \varkappa \varphi = \frac{\varkappa}{\eta} \qquad (1)$$

La conductividad equivalente es igual al producto de la conductividad específica por el volumen equivalente.

La conductividad equivalente crece con la dilución y tiende hacia un máximo, que alcanza para concentraciones variables según la naturaleza del electrólito, y a partir del cual se mantiene sensiblemente invariable (véase la fig. 5). A esta conductividad le lla-

maremos *conductividad equivalente límite* y la representaremos por Λ_∞.

A la conductividad de una disolución comprendida entre dos electrodos distantes un centímetro y que contiene una molécula-gramo del cuerpo disuelto, se le llama *conductividad molecular o molar.*

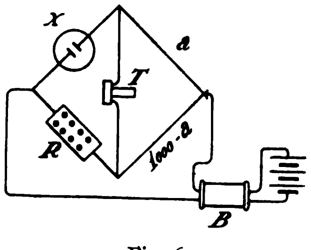


Fig. 6

2. Medida de la conductividad de los electrólitos. Método de Kohlrausch. — Este método está fundado en el empleo del puente de Wheatstone (fig. 6) y en la sustitución de la corriente continua, que produciría modificaciones en el líquido cuya resistencia se mide, por la alterna de un carrete de inducción. Se sustituye también el galvanómetro por el receptor de un teléfono, en el cual el paso de la corriente alterna produce un ruido cuya intensidad pasa por un mínimo cuando entre las resistencias a, R, x y $1000 - a$ se cumple la condición:

$$x(1000 - a) = Ra.$$

El hilo del puente está calibrado en mil partes de igual resistencia y como la sensibilidad del aparato aumenta con la longitud del hilo, para hacerlo menos engorroso, se le suele dar la disposición que ideó Kirchhoff (fig. 7) arrollándolo sobre un cilindro de mármol; el contacto se establece mediante una poleita de garganta movible alrededor y a lo largo de un eje fijo en el zócalo del aparato. Cuando se hace girar el tambor, la polea rueda sobre el hilo, sin deteriorarlo, al mismo tiempo que un índice va indicando su posición exacta sobre el hilo. El resto del aparato creemos que puede comprenderse con sólo inspeccionar la figura 7, cuyas letras tienen el mismo significado que en la 6.

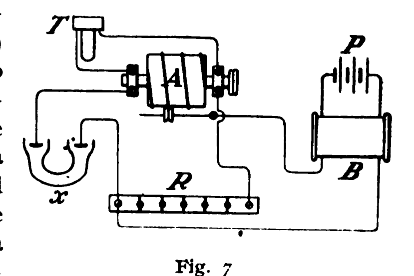


Fig. 7

Los vasos destinados a contener el electrólito son de formas

diversas; en la figura 7 hemos representado uno de ellos que sirve para líquidos de gran conductividad. Cuando ésta es pequeña se emplean vasos que tienen los electrodos muy poco separados. con objeto de evitar la medida de una resistencia exagerada. Los electrodos son de platino y se recubren frecuentemente de negro de platino que se forma cuando se precipita electrolíticamente el platino en una disolución del cloruro de este metal que contiene vestigios de acetato de plomo. Después de lavados cuidadosamente y enjugados con el líquido cuya resistencia se va a medir, pueden emplearse para una determinación.

Como la resistencia de un electrólito varía mucho con la temperatura, para las medidas que exijan cierta exactitud, es necesario sumergir el vaso que contiene el electrólito en un termóstato para operar a temperatura constante y conocida, que casi siempre es de 18 ó de 25° C.

El carrete se regula de manera que en el teléfono se perciba un ruido parecido al vuelo del moscardón y, una vez determinado el punto en que la intensidad del mismo pasa por un mínimo, la fórmula:

$$x = R \frac{a}{1000 - a}$$

nos dará la resistencia buscada. No conviene que a sea muy grande ni muy pequeña, porque el máximo de la sensibilidad del método se alcanza para $a = 500$. Para conseguir un valor próximo a éste, basta escoger R convenientemente. Suelen hacerse dos o tres determinaciones con valores distintos de R para obtener un valor de x más seguro.

Queda así determinada la resistencia del líquido contenido en el vaso, faltando pasar de ésta a la conductividad específica del electrólito. Para ello repetiremos las medidas con una disolución cuya conductividad específica haya sido determinada con exactitud por un buen experimentador, por ejemplo, una disolución $^1/_{50}$ normal de cloruro potásico, cuya conductividad específica a 18° C. es 0,002397. Pueden emplearse también disoluciones más concentradas de la misma sal o una disolución de ácido sulfúrico (densidad a 18° C. 1,223; $\varkappa = 0,7398$). En general, sirven para este objeto todas las disoluciones fáciles de reproducir con exactitud y cuya resistencia o conductividad haya sido bien determinada. Llamemos $\varkappa_{ClK}$ a esta conductividad y supongamos que la resis-

tencia hallada con el puente de Kirchhoff sea R_{ClK}; Como las conductividades específicas están en razón inversa de las respectivas resistencias, se verificará:

$$\frac{R_a}{R_{ClK}} = \frac{\kappa_{ClK}}{\kappa_a}$$

de donde:

$$\kappa_a = \frac{R_{ClK}\,\kappa_{ClK}}{R_a}$$

Al producto $R_{ClK} \times \kappa_{ClK}$, que dividido por la resistencia dada por el puente de Kirchhoff nos da la conductividad específica buscada se le llama ***constante del vaso o capacidad de resistencia*** y hay que comprobarla a menudo, porque puede variar si, por cualquier accidente, se modificase la distancia o la posición de los electrodos.

3. **Resistencia de los diafragmas porosos.** — Frecuentemente en las operaciones de Electroquímica se emplea un tabique poroso que divide la cuba electrolítica en un compartimiento anódico y otro catódico, con objeto de impedir que se mezclen los productos de la electrólisis, y que, sin embargo, permita el paso de la corriente eléctrica. Aparte de la mayor o menor resistencia que pueda ofrecer a la acción química del electrólito y de los productos de la electrólisis, que es una de las propiedades más esenciales de todo diafragma, suele indicarse como índice de porosidad la relación entre el volumen de los poros y el volumen total, relación fácil de determinar pesando una porción del diafragma seco y luego impregnado de la mayor cantidad de agua que pueda absorber. Si llamamos v al volumen de los poros de 1 cc. del diafragma, r a la resistencia específica del electrólito y d al espesor del diafragma, se puede admitir con suficiente aproximación que la resistencia ofrecida por cada centímetro cuadrado es:

$$\frac{2rd}{v},$$

y si llamamos i a la densidad de corriente en el diafragma, la pérdida de tensión que éste origina será:

$$e = \frac{2ird}{v} \text{ voltios.}$$

Problema 16. — Con los datos siguientes trácese la curva representativa de la conductividad equivalente del ácido clorhídrico, en función del volumen equivalente.

Grs. de HCl por litro.	Conductividad específica.
51,3	0,3948
104,2	0,6302
161,0	0,7453
220,0	0,7615
281,5	0,7225
345,5	0,6620
412,5	0,5910
482,0	0,5152

CAPÍTULO VI

Conductividad y transporte de iones

1. Ley de Kohlrausch. — Como ya hemos dicho muchas veces, la conductividad de un electrólito es debida a sus iones, que son los encargados de transportar las cargas eléctricas a los electrodos. Se comprende, por consiguiente, que la conductividad equivalente sea tanto mayor, cuanto mayor sea el número de iones del electrólito, es decir, cuanto mayor sea su grado de ionización. Como ésta aumenta con la dilución, también deberá aumentar con ella la conductividad equivalente. En el momento en que la disociación electrolítica sea completa, por más que se aumente la dilución no podrá aumentar el número de iones, y por consiguiente, la conductividad equivalente llegará a un valor máximo, al que antes hemos llamado conductividad equivalente límite que representaremos por Λ_∞. (Véase la fig. 5 del capítulo anterior).

Imaginemos dos electrodos distantes un centímetro y de superficie tal que entre ellos comprendan un equivalente-gramo de un cuerpo capaz de disociarse en dos iones monovalentes. Recordemos que se llama grado de disociación, γ, a la relación entre el número de moléculas ionizadas y la suma de las ionizadas y no ionizadas:

$$\frac{N'}{N} = \gamma.$$

Entre los dos electrodos existirán, por consiguiente, un número de cationes o de aniones N', igual a $1 \times \gamma$. Si en un momento dado consideramos una sección del electrólito paralela a los electrodos,

a su través habrán pasado al cabo de un segundo todos los cationes que se encuentren en aquel instante dentro de un paralelepípedo cuya base sea la sección y la altura una distancia igual a la representada por la velocidad u de los cationes, es decir, el espacio que éstos recorren en un segundo. Como en un paralelepípedo análogo al anterior, pero cuya altura es un centímetro, hay γ cationes (es decir, todo el líquido comprendido entre los electrodos), el número de éstos que en un segundo atraviesen la sección considerada será $u\gamma$. Análogamente encontraríamos para los cationes que la atraviesan en sentido contrario, $v\gamma$, siendo v la velocidad con que se mueven estos aniones. Por tanto, la sección es atravesada en un segundo por $u\gamma + v\gamma = \gamma(u + v)$ iones.

Inspeccionando la figura 3 (capítulo IV) se ve claramente que el número de iones descargados durante la electrólisis es igual a la suma de los iones que en una y otra dirección atraviesan un plano cualquiera comprendido entre los dos electrodos. Como cada ión-gramo monovalente transporta 96500 culombios, los $(u + v)\gamma$ que antes hemos hallado transportarán $96500\ (u + v)\gamma$ culombios por segundo, lo que equivale a decir que el electrólito será atravesado por una corriente de $96500\ (u + v)\gamma$ amperios.

Supongamos que la conductividad equivalente sea Λ_v y la f. e. m. con que se realiza la electrólisis sea Δ. La ley de Ohm nos dará.

$$\Delta = ir = i\,\frac{1}{\Lambda_v}.$$

Sustituyendo i por su valor:

$$\Delta = 96500(u + v)\gamma\,\frac{1}{\Lambda_v}$$

de donde:

$$\Lambda_v = \frac{96500}{\Delta}\,\gamma\,(u + v), \qquad (1)$$

expresión algébrica de la ley de Kohlrausch (1) que dice: *La conductividad equivalente se compone por adición de dos valores, que dependen, el uno del anión y el otro del catión.*

Esta ley adquiere una forma más sencilla cuando en ella se hace $\Delta = 96500$, lo que equivale a suponer el caso en que la caída

(1) Wied. Ann. der Phys. **6**, 1, (1879) y **26**, 213. (1885).

de potencial por centímetro sea de 96500 voltios. Los valores que en estas condiciones adquieren u y v se representan por l_c l_a respectivamente y se les llama *velocidades relativas, conductividad iónica equivalente* y, también *movilidad iónica*; sustituyéndolas en (1), después de poner $\Delta = 96500$, resulta:

$$\Lambda_v = \gamma(l_c + l_a). \quad (2)$$

Las velocidades relativas de los iones varían con la temperatura con arreglo a la ley expresada en la fórmula siguiente:

$$l_t = l_{18}[1 + \alpha (t - 18)]$$

en la cual α recibe el nombre de coeficiente de temperatura. A continuación copiamos una tabla debida a Kohlrausch con las movilidades iónicas y coeficientes de temperatura a 18° C.

	l_{18}	α_{18}		l_{18}	α_{18}		l_{18}	α_{18}
Li	33,4	0,0265	NH_4	64	0,0222	$^1/_2$ Zn	46	0,0254
Na	43,5	244	$C_5H_9O_2$	25,7	244	$^1/_2$ Cu	46	—
F	46,6	238	CHO_2	47	—	$^1/_2$ Cd	46	245
Ag	54,3	228	$C_2H_3O_2$	35	238	$^1/_2$ Sr	51	247
K	64,6	217	$C_3H_5O_2$	31	—	$^1/_2$ Ca	51	247
Cl	65,5	216	JO_3	33,9	234	$^1/_2$ Ba	55	239
Tl	66,0	215	ClO_3	55,0	215	$^1/_2$ Pb	61	240
J	66,5	213	BrO_3	46	—	$^1/_2$ Ra	58	239
Br	67,0	215	JO_4	48	—	$^1/_2$ C_2O_4	63	231
Rb	67,5	214	ClO_4	64	—	$^1/_2$ SO_4	68	227
Cs	68	212	NO_3	61,7	205	$^1/_2$ CrO_4	72	—
H	315	154	OH	174	180	$^1/_2$ CO_3	70	270
SCN	56,6	221	$^1/_2$ Mg	45	256			

2. Corolarios de la ley de Kohlrausch. — *Corolario* 1.° *Ley de la disociación molecular.* En un electrólito cuyas moléculas estén todas ionizadas, es decir, cuando $\gamma = 1$, la fórmula (2) se transformará en:

$$\Lambda_\infty = l_c + l_a. \quad (3)$$

Dividiendo la (2) por ésta se halla:

$$\frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty} = \gamma$$

y como Λ_∞ es la conductividad equivalente límite, resulta que el grado de ionización de un electrólito es igual a la relación entre la conductividad equivalente de esta disolución y su conductividad equivalente límite, que puede ser calculada por medio de las velocidades relativas de sus iones según (3) o determinada experimentalmente extrapolando para una dilución infinita los valores de la conductividad hallada en disoluciones más concentradas.

Corolario 2.º En la fórmula $\gamma = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ reemplacemos Λ_∞ por su valor deducido de (3) y Λ_v por $\frac{\varkappa}{\eta}$ (Véase (1) capítulo V). Se tendrá:

$$\gamma = \frac{\varkappa}{\eta(l_c + l_a)}$$

y como para las disoluciones muy diluídas $\gamma = 1$

$$1 = \frac{\varkappa}{(l_c + l_a)\eta} \qquad \text{y} \qquad \eta = \frac{\varkappa}{l_c + l_a}$$

fórmula que permite determinar la concentración, es decir, el número de moléculas en la unidad de volumen, de un electrólito muy diluído (siempre que podamos considerar $\gamma = 1$) con sólo determinar su conductividad específica por los procedimientos ya descritos, pues las velocidades de los iones están determinadas con suficiente exactitud. Como generalmente la conductividad medida es muy pequeña, debe tenerse en cuenta la conductividad propia del agua que se emplee como disolvente. Se tomará como valor de $\varkappa$, en la fórmula anterior, la diferencia entre la conductividad del agua y la de la disolución. Por este procedimiento se ha determinado la solubilidad de sales tan poco solubles, que su presencia en la disolución escaparía a los reactivos corrientes; tales son, por ejemplo, el cloruro, bromuro y ioduro argénticos; el sulfato bárico, hidróxido, sulfato y fosfato de plomo, etc.

Corolario 3.º Según la definición de los índices de transporte se tiene:

$$n = \frac{v}{u + v} \quad \text{y} \quad 1 - n = \frac{u}{u + v},$$

de donde,

$$v = n(u + v) \quad \text{y} \quad u = (1 - n)(u + v).$$

Sustituyendo en estas expresiones $u + v$ por su valor deducido de (1) se tendrá:

$$v = \frac{\Delta}{96500\ \gamma} n\Lambda_v \qquad (4)$$

$$u = \frac{\Delta}{96500\ \gamma} (1 - n)\Lambda_v \qquad (5)$$

o, para disoluciones suficientemente diluídas en las que $\gamma = 1$,

$$v = \frac{\Delta}{96500} n\Lambda_v \qquad (6)$$

$$u = \frac{\Delta}{96500} (1 - n)\Lambda_v \qquad (7)$$

fórmulas que permiten calcular la velocidad absoluta de los iones. He aquí las velocidades de algunos iones en centímetros por segundo para una caída de potencial de un voltio por centímetro ($\Delta = 1$) en las disoluciones completamente ionizadas.

$H^{\cdot}$	0,00342	$K^{\cdot}$	0,00067	Cl'	0,00068	$Ag^{\cdot}$	0,00056
OH'	0,00181	$NH_4^{\cdot}$	0,00067	IO_3'	0,00035	$Na^{\cdot}$	0,00045

La pequeñez de estas velocidades no puede extrañarnos, porque así como el polvo y los precipitados muy finos tardan mucho tiempo en depositarse bajo la acción de la gravedad, los iones, incomparablemente más pequeños que la menor partícula de un precipitado, han de encontrar gran resistencia de frotamiento y, por consiguiente, sus velocidades han de ser muy pequeñas.

3. Ley de Ostwald. — La ionización es un ejemplo de reacción de equilibrio, puesto que sabemos que sólo una fracción del cuerpo se descompone en sus iones, y que en la disolución existen simultáneamente los iones y las moléculas de que derivan. Esta clase de reacciones son muy frecuentes y de su estudio dedujeron Gudberg y Waage la ley llamada de la acción de la masa. Supongamos que los cuerpos gaseosos *A* y *B* reaccionan produciendo los gases *X* e *Y*. Simultáneamente estos dos cuerpos reaccionan a su vez regenerando los *A* y *B*. De estas dos reacciones ha de resultar

un equilibrio que se establecerá cuando la velocidad según la cual se forman los cuerpos X e Y sea igual a la que regenera los A y B. En este momento la composición de la mezcla de los cuatro cuerpos A, B, X e Y permanecerá constante. La ley de Guldberg-Waage dice que cualesquiera que sean las cantidades de los diversos cuerpos presentes, entre sus concentraciones, C_A, C_B, C_X y C_Y (moléculas-gramo por litro) debe existir la relación:

$$\frac{C_X\, C_Y}{C_A\, C_B} = K,$$

siendo K una constante que sólo depende de la temperatura. Fácilmente se comprende que si en la reacción interviniesen más de una molécula de alguno de los cuerpos, tal como en la siguiente:

$$2A + B = X + Y,$$

que también puede escribirse:

$$A + A + B = X + Y,$$

la relación anterior se convertiría en:

$$\frac{C_X\, C_Y}{C_A\, C_A\, C_B} = \frac{C_X\, C_Y}{C_A^2\, C_B} = K.$$

En general, para una reacción en la que intervienen varias moléculas de cada cuerpo, tal como la siguiente,

$$nA + n'B + n''C + \ldots = mX + m'Y + m''Z + \ldots$$

la ley de Guldberg-Waage exige que se cumpla la igualdad:

$$\frac{C_X^m\, C_Y^{m'}\, C_Z^{m''} \ldots}{C_A^n\, C_B^{n'}\, C_C^{n''} \ldots} = K$$

Ostwald trató de aplicar esta ley a la ionización de los electrólitos, encontrándola válida para los ácidos y las bases monovalentes, siempre que su grado de ionización sea pequeño. Si una mo-

lécula-gramo del electrólito ocupa el volumen φ en él habrá γ aniones-gramo, γ cationes-gramo y $1 - \gamma$ moléculas-gramo de la parte no descompuesta (γ es el grado de disociación, es decir, la relación entre el número de moléculas disociadas y el número total de ellas que en este caso es igual a 1). Por consiguiente, en cada centímetro cúbico de la disolución habrá $\frac{\gamma}{\varphi}$ aniones, $\frac{\gamma}{\varphi}$ cationes y $\frac{1-\gamma}{\varphi}$ moléculas sin ionizar. La ley de Guldberg-Waage exige que,

$$\frac{\frac{\gamma}{\varphi} \times \frac{\gamma}{\varphi}}{\frac{1-\varphi}{\varphi}} = K$$

donde K a temperatura invariable es una constante que llamaremos *constante de ionización.* Si en la expresión anterior realizamos las operaciones indicadas tendremos:

$$\frac{\gamma^2}{(1-\gamma)\,\varphi} = K. \tag{8}$$

Sustituyendo γ por su valor, $\frac{\Lambda\varphi}{\Lambda_\infty}$ (primer corolario de la ley de Kohlrausch) se tendrá:

$$\frac{\Lambda\varphi^2}{\Lambda_\infty\,(\Lambda_\infty - \Lambda\varphi)\varphi} = K \tag{9}$$

expresión algébrica de la *ley de Ostwald* (1).

La constante K es tanto mayor, cuanto mayor es la ionización del electrólito para una concentración dada, y como las propiedades ácidas o básicas de un ácido o de una base son proporcionales al número de iones $H^{\cdot}$ o OH', a que dan lugar, se ha llamado a K *coeficiente de afinidad,* o también *fuerza* de los ácidos o de las bases.

Hay que tener en cuenta que la ley de Ostwald sólo es aplicable a los cuerpos poco ionizados. Para los ácidos y bases fuertes, así como para las sales enérgicamente disociadas, el valor de K no

(1) «Zeitsch. phys. Chem.», **2**, 36, (1888).

es completamente independiente de la concentración, es decir, deja de ser constante, lo que hasta ahora no ha recibido explicación satisfactoria. Para estos casos existen otras fórmulas, más o menos empíricas, que relacionan con resultados bastante satisfactorios el grado de ionización y el volumen equivalente; de ellas no nos ocuparemos para no apartarnos de los límites que hemos asignado a este libro.

4. Ionización del agua. — Hasta ahora hemos supuesto que la conductividad del agua era nula; realmente este cuerpo presenta una resistencia muy grande debida a la débil proporción de iones $H^{\cdot}$ y OH' que se originan por su disociación electrolítica. Sólo cuando se miden conductividades de electrólitos muy resistentes hay que tener en cuenta esta conductividad.

Conocida la conductividad específica del agua podemos calcular el número de iones que existen en un litro de este líquido. Para ello es preciso que el agua sea perfectamente pura, lo cual es muy difícil de conseguir a causa de la solubilidad del vidrio y del aire.

Recordemos la fórmula $\gamma = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$. La conductividad equivalente se ha determinado experimentalmente y es de $0{,}038 \times 10^{-6}$ ohmios recíprocos a la temperatura de 18° C. La conductividad límite puede determinarse por la fórmula (3) de este capítulo; para ello basta conocer las velocidades relativas l_a y l_c que han sido determinadas en disoluciones de potasa cáustica, cloruro potásico y ácido clorhídrico, resultando 315 para el catión $H^{\cdot}$ y 174 para el anión OH'. Podremos escribir:

$$\gamma = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty} = \frac{0{,}038 \times 10^{-6}}{174 + 315} = 0{,}78 \times 10^{-10}.$$

Esto nos dice que en cada molécula-gramo de agua, es decir, en cada 18 gramos, hay $0{,}78 \times 10^{-10}$ moléculas disociadas en sus iones, y por consiguiente, en un litro habrá:

$$\frac{0{,}78 \times 10^{-10} \times 1000}{18} = 4{,}33 \times 10^{-9} \text{ gramos del ión } H^{\cdot}$$

o sea, un gramo en 233 millones de litros de agua.

5. Mezclas de electrólitos. — Cuando en un mismo volumen de disolvente se disuelven diferentes electrólitos que no tienen ningún ión común y que no reaccionen entre sí, la conductividad de la mezcla es igual a la suma de las conductividades que presentaría cada uno de los electrólitos por separado, de manera que en este caso la conductividad específica, $\varkappa$, de la disolución será:

$$\varkappa = \varkappa_1 + \varkappa_2 + \ldots + \varkappa_n$$

siendo $\varkappa_1$, $\varkappa_2, \ldots$ las conductividades de los diferentes electrólitos para las mismas concentraciones que presenten en la disolución.

Cuando los electrólitos reaccionan dando otros cuerpos cuyo grado de ionización sea distinto del primitivo, la regla expuesta anteriormente deja de ser válida, porque la conductividad depende precisamente del grado de disociación y de la naturaleza de los iones. Tampoco lo es para la mezcla de electrólitos que tienen un ión común. Para que en este caso la mencionada regla pueda aplicarse, es preciso que al mezclar los diversos electrólitos no varíe el grado de ionización de ninguno de ellos. Sea un electrólito RM que se ionice con arreglo al esquema:

$$RM \rightleftarrows R' + M^{\cdot}$$

Según la ley de Guldberg-Waage debe cumplirse la siguiente condición de equilibrio:

$$\frac{C_{R'}\ C_{M^{\cdot}}}{C_{RM}} = K$$

donde $C_{R'}$, $C_{M^{\cdot}}$ y C_{RM} significan las concentraciones de los cuerpos indicados por los subíndices. Si a este electrólito le añadimos otro que tenga uno de los iones R' o $M^{\cdot}$, es decir, un electrólito homoiónico como el R_1M, los iones $M^{\cdot}$ aumentarán en concentración y para que la condición anterior siga cumpliéndose, tendrá que aumentar también C_{RM} con lo cual la ionización del cuerpo RM disminuirá. En general, podremos afirmar que cuando se mezclan dos electrólitos que tienen un ión común, varía el grado de ionización de ambos. Unicamente permanecerá constante cuando la concentración de los iones comunes en los dos electrólitos que se mez-

clan sea idéntica, en este caso la concentración de $M^{\cdot}$ en la mezcla no variará, y por tanto, tampoco podrán variar las cantidades de R, R_1, RM y R_1M. Por ejemplo, supongamos que se trate de determinar la concentración de una disolución de ácido clorhídrico isohídrica (es decir, con la misma concentración de iones $H^{\cdot}$) con una disolución que contenga $^1/_{10}$ de equivalente de ácido acético por litro. El grado de disociación de este último es 0,0126; en un litro habrá pues $\frac{1}{10} \times 0{,}0126 = 0{,}00126$ gramos de $H^{\cdot}$ y ésta será la concentración que deba poseer el mismo ión en la disolución de ácido clorhídrico. Siendo éste un ácido muy fuerte, podremos admitir que al grado de dilución requerido, su ionización es total, y por consiguiente, como cada 36,5 gramos de HCl contienen un gramo de $H^{\cdot}$, la disolución buscada deberá contener $0{,}00126 \times 36{,}5 = 0{,}0046$ gramos de HCl por litro.

6. Poder ionizante de líquidos distintos del agua. — No sólo el agua tiene la propiedad de descomponer los electrólitos en sus iones; otros muchos cuerpos la presentan también en menor o mayor grado, pero las disoluciones obtenidas siguen raramente las leyes expuestas en este capítulo. Estas anomalías, no bien explicadas todavía, se atribuyen muchas veces a la asociación de las moléculas del disolvente con las del cuerpo disuelto y con sus iones, dando complejos moleculares que a su vez se ionizan en distintas formas; de aquí que el grado de ionización de una substancia varíe en los diferentes disolventes siguiendo leyes muy complejas que todavía no se han podido precisar.

Así como el agua, cuerpo ionizante por excelencia, presenta cierta conductividad propia, también los demás disolventes que ionizan a los electrólitos tienen la suya, generalmente muy pequeña, pero no parece bien establecido que exista una relación sencilla entre el poder ionizante de un disolvente y su conductividad propia.

Se ha dicho que la constante dieléctrica de un disolvente es siempre tanto mayor cuanto más grande es su poder ionizante. Recordemos que la constante dieléctrica de un cuerpo es la relación entre la capacidad de un condensador eléctrico con el dieléctrico formado por dicho cuerpo y la que adquiere cuando se emplea como a tal el aire seco. En general, los buenos ionizantes tienen una constante dieléctrica elevada. Por ejemplo, el agua presenta una

constante dieléctrica igual a 80, y sólo es sobrepujada por la del ácido cianhídrico (95) y la del agua oxigenada (92), ambos muy buenos ionizantes. La influencia de la constante dieléctrica en la ionización, llamada regla de Nernst-Thomson, se comprende teniendo en cuenta la ley de Coulomb sobre la acción de las cargas eléctricas; la atracción, en el caso de que las masas eléctricas sean de distinto signo, está representada por la fórmula:

$$f = \frac{1}{K} \frac{m_1 m_2}{d^2}$$

en la cual m_1 y m_2 son las masas eléctricas, d la distancia que las separa y K la constante dieléctrica del medio en que aquellas se hallan. De esta fórmula se deduce que la atracción electroestática entre los iones es tanto menor cuanto mayor sea la constante dieléctrica del disolvente, y por tanto, que ésta ha de determinar la posibilidad de que los iones existan separadamente en la disolución.

También se ha querido relacionar el poder ionizante con la propiedad del disolvente de asociar sus moléculas, así, el agua a la temperatura ordinaria, presenta el 80 por 100 de sus moléculas asociadas de dos en dos.

7. Conductividad de las sales fundidas. — Los electrólitos fundidos son, en general, muy buenos conductores, mejores que las disoluciones acuosas de los mismos. Esto nos hace pensar que están fuertemente ionizados; esta disociación ha de tener lugar de una manera análoga a la de las disoluciones, dando los mismos iones y los mismos productos sobre los electrodos. No se sabe con precisión el valor del grado de disociación y tampoco se han podido medir los índices de transporte. (Véase el capítulo referente a la electrólisis de las sales fundidas).

8. Influencia de la temperatura en la conductividad de los electrólitos. — Recordemos que la conductividad depende de la velocidad de los iones y del grado de ionización; al crecer la temperatura disminuye la viscosidad del disolvente, y por tanto, aumenta la velocidad de los iones. Si el electrólito está completamente ionizado, la temperatura no puede aumentar la ionización, y al acelerar el movimiento de los iones, debe producir un aumento de la conductividad. En los electrólitos poco ionizados, la temperatura hace



variar la ionización, una veces haciéndola mayor, y otras veces, por el contrario, produciendo una disminución del número de iones, por lo cual no puede afirmarse, como en el caso anterior, que la conductividad esté siempre favorecida por la elevación de la temperatura.

En general, podremos determinar la conductividad específica a cualquiera temperatura por medio de la fórmula:

$$\varkappa_t = \varkappa_0 (1 + ct),$$

si se conoce el valor de la constante c que viene dado por la expresión:

$$c = \frac{1}{\varkappa_0}\left(\frac{\varkappa_2 - \varkappa_1}{t_2 - t_1}\right),$$

en la cual $\varkappa_1$ y $\varkappa_2$ representan las conductividades del electrólito a las temperaturas t_1 y t_2 asequibles a la experimentación.

9. Aplicaciones técnicas de la medida de conductividades. — Técnicamente, el estudio de la conductividad de los electrólitos ofrece mucho interés. Fácilmente se comprende que para obtener el rendimiento energético máximo en una operación electrolítica, convendrá que el electrólito presente la menor resistencia posible para evitar la pérdida de energía bajo la forma de calor. Por tanto, cuando sea posible, se escogerá para la concentración del electrólito aquella que posea la conductividad específica máxima.

Algunas veces puede convenir aumentar la conductividad de ciertos líquidos mediante la adición de un electrólito. La bencina puede inflamarse espontáneamente cuando está sometida a frotamientos considerables, porque su débil conductividad favorece la retención de las cargas electrostáticas producidas por frotamiento, lo que da lugar a la producción de chispas y a la inflamación del líquido. Este peligro puede evitarse fácilmente aumentando su conductividad eléctrica mediante la adición de oleato magnésico; las cargas eléctricas que se producen se alejan rápidamente por la conductividad que adquiere el líquido.

El estudio de la conductividad constituye el fundamento de un procedimiento analítico, cuyo uso va generalizándose. Si a una disolución de ácido sulfúrico, que, por tanto, contiene los iones SO_4''

y $H^{\cdot}$, le añadimos una disolución de barita cáustica tendrá lugar la reacción:

$$SO_4'' + 2H^{\cdot} + Ba(OH)_2 = BaSO_4 + H_2O,$$

en virtud de la cual desaparecen de la disolución los iones $H^{\cdot}$ y SO_4'' porque el sulfato bárico formado es muy insoluble y precipita. Por consiguiente, la adición de barita cáustica a una disolución de ácido sulfúrico producirá una disminución de la conductividad, hasta que todo el ácido haya precipitado bajo la forma de sulfato bárico. Si a partir de este momento seguimos añadiendo barita cáustica, que, como sabemos, da los iones $Ba^{\cdot\cdot}$ y OH', la conductividad crecerá. La curva que represente la conductividad en función de la barita cáustica añadida, presentará un mínimo para la cantidad de ésta que neutraliza exactamente al ácido sulfúrico de la disolución. Determinando la posición de este mínimo, o sea, la cantidad de barita cáustica a que corresponde, un cálculo sencillo nos dará la cantidad de ácido sulfúrico que existía en la disolución.

PROBLEMA 17. — Con el auxilio de los datos contenidos en la tabla del párrafo 1 de este capítulo, calcular el grado de ionización de una disolución de ClK que contiene 3,039 equivalentes por litro y cuya conductividad específica es 0,2677 ohmios recíprocos.

PROBLEMA 18. — Calcular la conductividad específica de una disolución supuesta completamente ionizada, que contiene un gramo de ácido clorhídrico por litro.

PROBLEMA 19. — La conductividad específica de una disolución de AgBr es $1,576.10^{-6}$ ohmios recíprocos y la del agua empleada en la disolución $1,519.10^{-6}$ Calcular los gramos de dicha sal contenidos en cada litro.

PROBLEMA 20. — La velocidad relativa del ión $K^{\cdot}$ es 64,6. Calcular la velocidad absoluta del mismo para la tensión de un voltio por centímetro.

PROBLEMA 21. — El grado de ionización a 25° C. de una disolución 0,1 normal de ácido acético es 0,0134. Su conductividad equivalente límite puede calcularse con los datos de la tabla de las velocidades relativas de los iones. Determinar la constante de ionización de dicho ácido.

PROBLEMA 22. — Con el resultado del problema anterior calcular el grado de ionización y la conductividad equivalente de una disolución 0,01 normal de ácido acético.

CAPÍTULO VII

MEDIDA DE FUERZAS ELECTROMOTRICES

1. **Electrómetro de Lippmann.** — Para la medida de f. e. m. se emplean los galvanómetros, de entre los cuales mencionaremos el de Thomson, sin describirlo por ser de sobra conocido.

Como indicador de pequeñas diferencias de potencial se utiliza muy frecuentemente en los laboratorios de Electroquímica el electrómetro capilar de Lippmann, una de cuyas formas describimos a continuación. Como puede verse en la figura 8, consta de un tubo vertical *A* y de un matracito *B* unidos por el tubo capilar *C*. El tubo vertical está provisto de mercurio, lo más puro posible, y en él se sumerge un hilo de platino que se une casi siempre al polo negativo del generador. El matracito contiene también una pequeña cantidad de mercurio, y se llena de una disolución formada por un volumen de ácido sulfúrico y seis de agua. Por el fondo penetra un alambre de platino que establece la comunicación entre el polo positivo del generador, cuya f. e. m. se mide y el mercurio contenido en la parte inferior del matracito. Cuando se cierra el circuito, a través del aparato así dispuesto, el mercurio del tubo capilar se desplaza en uno u otro sentido según la dirección de la f. e. m.

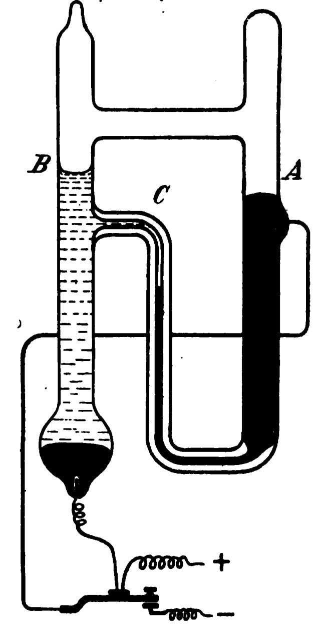


Fig. 8

Los desplazamientos son proporcionales a ésta mientras no sea superior a $^1/_{10}$ de voltio y su sensibilidad es muy grande, llegando a $^1/_{10000}$ de voltio. El movimiento del mercurio en el tubo capilar se observa mediante un microscopio provisto de escala micrométrica. El buen funcionamiento del aparato exige que el mercurio del tubo capilar sea renovado frecuentemente, lo cual se consigue inclinando el electrómetro. Conviene además, que cuando el aparato esté en reposo quede cerrado en corto circuito, por lo cual se monta como se ha indicado en la figura; en ella se ve claramente que cuando deja de oprimirse el botón de la llave, el resorte en que está montado pone en corto circuito el mercurio del matraz con el del tubo.

Este aparato está fundado en las variaciones de la tensión superficial del mercurio cuando en la superficie del mismo se acumulan cargas eléctricas. Como veremos en el capítulo siguiente, el mercurio en una disolución de ácido sulfúrico queda cargado positivamente con respecto al electrólito; las cargas eléctricas acumuladas en las moléculas de la superficie originan una repulsión entre éstas, que se opone a la tracción, que como es sabido, es la causa de la tensión superficial. De aquí que ésta varíe cuando se pone el mercurio en comunicación con un cuerpo cargado; si aumenta la carga positiva que naturalmente tiene este metal en la superficie de contacto con la disolución del ácido sulfúrico, su tensión superficial disminuye, y la columna del mercurio en el tubo capilar se eleva; por el contrario, si la carga eléctrica de las moléculas superficiales de este metal disminuye, por estar en contacto con un manantial de cargas negativas, aumenta la tensión superficial, y el mercurio desciende en el tubo capilar. El descenso máximo se obtiene cuando se neutraliza exactamente la carga positiva del mercurio; con potenciales negativos mayores, el mercurio del tubo capilar vuelve a elevarse, porque las cargas acumuladas en la superficie hacen disminuir la tensión superficial, cualquiera que sea el signo de las mismas.

La necesidad de cambiar con frecuencia el mercurio del tubo capilar es debida a la facilidad con que este metal se oxida y a la influencia desfavorable de pequeñas cantidades de óxido en la movilidad del mercurio. Como la oxidación es más fácil cuando el mercurio actúa de ánodo, debe procurarse que este metal en el tubo capilar esté unido al polo negativo del generador, sobre todo, cuando no se está seguro de poder evitar una sobretensión exagerada.

2. Patrones de fuerza electromotriz. La medida de f. e. m. exige un tipo o patrón cuya f. e. m. esté bien determinada. Existen elementos galvánicos fáciles de reproducir, que presentan una f. e. m. constante y definida con la aproximación de 0,0001 voltios. Entre ellos son generalmente preferidos el *patrón Clark* y la *pila normal de Weston.*

Este último puede construirse con relativa facilidad con un tubo de vidrio en forma de H (fig. 9). En una de las ramas se coloca mercurio puro y en la otra una amalgama formada por una parte de cadmio y nueve de mercurio. Inmediatamente encima del mercurio se vierte una pasta constituída por mercurio, sulfato de cadmio y una disolución saturada de este último cuerpo. Encima de

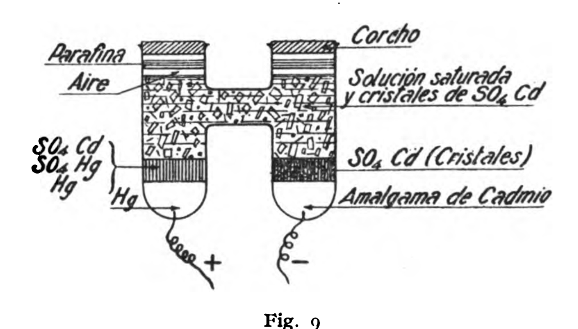


Fig. 9

la amalgama de cadmio se coloca una capa de pequeños cristales de sulfato cádmico y se llena el resto del aparato de una disolución saturada de esta última sal, que contenga cristales grandes de la misma, a fin de asegurar la saturación del electrólito. Sobre esta disolución se vierte parafina fundida dejando un espacio lleno de aire para que el líquido pueda dilatarse sin romper el aparato y, finalmente, se cierra con tapones de corcho lacrados. La f. e. m. de este elemento es $1,0136 - 0,00004\,(t - 20)$ voltios, siendo t la temperatura. De esta fórmula se deduce que la variación de la f. e. m. con la temperatura es insignificante, lo cual constituye una de las principales ventajas de la pila normal de Clark.

3. Método de Poggendorff. — Entre los diferentes métodos empleados para la determinación de f. e. m., citaremos únicamente

el de Poggendorff, llamado también de *oposición* o de *compensación* y el del condensador y el galvanómetro balístico.

El método de Poggendorff consiste en oponer a la f. e. m. desconocida, e, la diferencia de potencial que existe entre dos puntos de un hilo resistente calibrado, por el cual circula una corriente de intensidad constante i (véase la fig. 10). Haciendo variar la distancia entre los contactos a y b llegará un momento en que la resistencia del hilo comprendido entre ellos, w, será tal que se verifique:

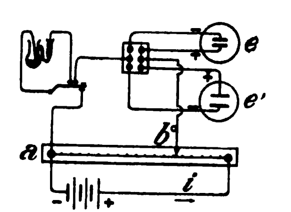


Fig. 10

$$e = iw$$

y entonces el electrómetro permanecerá en el cero. Repitiendo el experimento con el elemento normal de f. e. m. conocida, e', se tendrá:

$$e' = iw'.$$

De esta igualdad y la anterior deducimos:

$$\frac{e}{e'} = \frac{iw}{iw'} = \frac{w}{w'} \quad \text{y} \quad e = e'\frac{w}{w'}.$$

Como la resistencia del hilo es proporcional a su longitud:

$$\frac{w}{w'} = \frac{l}{l'}$$

y, por tanto:

$$e = e'\frac{l}{l'}.$$

La figura 10 nos indica cómo deben montarse los aparatos.

Frecuentemente se reemplaza con ventaja el hilo calibrado por la caja de décadas de Ostwald, que consiste en un reóstato cuya resistencia puede llegar a mil ohmios y ajustarse por fracciones de diez. Los bornes de uno o dos acumuladores de plomo en serie se unen a los bornes extremos de la caja que presentan la resistencia máxima de mil ohmios. Siendo tan considerable esta resistencia, la corriente suministrada por los acumuladores es muy pequeña,

y por tanto, poco variable, aun en el curso de un experimento de larga duración. La f. e. m. de compensación se obtiene haciendo los contactos *a* y *b* primero entre las clavijas de las centenas de ohmio y luego en las de las decenas, hasta que al pasar de una a otra de éstas, la columna de mercurio del electrómetro se desplace en sentido contrario. Para hallar las unidades y las décimas de ohmio a que correspondería la compensación exacta, basta interpolar entre los desplazamientos observados en las dos decenas consecutivas y la suma aritmética de los mismos.

4. Método del condensador y el galvanómetro balístico. — Este método está fundado en que si se carga un condensador con un elemento de f. e. m. conocida y se descarga a través de un galvanómetro y luego se repite la misma operación empleando el elemento cuya f. e. m. se busca, las desviaciones observadas en el galvanómetro son proporcionales a las f. e. m. con que se haya cargado el condensador, puesto que la carga que éste adquiere es proporcional al voltaje y la desviación del galvanómetro es también proporcional a esta carga.

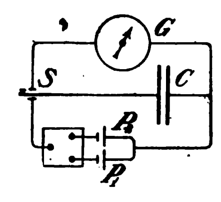


Fig. 11

El galvanómetro que se emplee no debe ser aperiódico, sino que, por el contrario, en él se debe evitar toda amortiguación, sin preocuparse de las oscilaciones, puesto que se opera con la corriente instantánea que produce la descarga de un condensador. Un galvanómetro que reune estas condiciones recibe el nombre de *balístico*. La disposición de los aparatos puede verse en la figura 11. *G* es el galvanómetro balístico, *C* un condensador, P_1 y P_2 el elemento patrón y el problema, y *S* una llave dispuesta para cargar el condensador y descargarlo rápidamente a través del galvanómetro, que recibe el nombre de *llave sabina*.

CAPÍTULO VIII

FUERZAS ELECTROMOTRICES

1. Elementos reversibles y no reversibles. — Llamaremos *pila*, *elemento* o cadena electrolítica a toda disposición que, mediante un proceso químico, pueda suministrar una corriente eléctrica.

Los elementos electrolíticos pueden ser *reversibles* o *no reversibles*. Entre los primeros tenemos la pila de Daniell, que consiste en una disolución de sulfato cíncico en la cual se halla un electrodo de cinc, polo negativo de la pila, y un vaso poroso sumergido en la disolución anterior, conteniendo, a su vez, una disolución de sulfato cúprico y un electrodo de cobre que actúa de polo positivo. Cuando esta pila produce corriente, el cinc del polo negativo se disuelve y una cantidad de cobre equivalente se deposita sobre el polo positivo del elemento. El fenómeno contrario tiene lugar cuando a la f. e. m. de la pila de Daniell oponemos otra algo mayor, observándose entonces que el cobre se disuelve y el cinc se deposita en los respectivos electrodos. La reversibilidad de un elemento consiste, pues, en que existe para él una f. e. m. tal, que al aumentar o al disminuir en una cantidad infinitamente pequeña, cambia únicamente el sentido de la reacción química. Los elementos de esta clase se llaman también *no polarizables*, y al producir corriente eléctrica, su f. e. m. no varía sensiblemente, mientras existan los materiales que la constituyen en idénticas concentraciones.

Como ejemplo de pila no reversible tomaremos la primera conocida, inventada por Volta en 1800, y a la que se deben principalmente todos los descubrimientos hechos a principios del siglo pasado en el campo de la Electricidad. Como es sabido, consiste esencialmente en una serie de discos superpuestos en forma de

pila, constituídos por plata o por cobre alternados con otros de cinc y separados unos de otros por trozos de paño húmedos. Al producir corriente, el cinc se disuelve y sobre los discos de plata o cobre aparece hidrógeno, de suerte que la reacción química que origina la corriente, si los discos de paño están humedecidos con una disolución de ácido sulfúrico, puede expresarse de la manera siguiente:

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2.$$

La reprecipitación del cinc sobre los discos de este metal y la regeneración del ácido sulfúrico aprovechando el hidrógeno depositado en las otras láminas, no tiene lugar cuando la corriente atraviesa la pila en sentido contrario a la que ella produce, y por lo tanto, el elemento no es reversible. El hidrógeno desprendido en los discos de plata o cobre tiende a disminuir la f. e m. de la pila a medida que funciona y aumentar su resistencia, lo cual suele expresarse diciendo que el elemento se polariza. En este libro nos ocuparemos con preferencia en los elementos reversibles, que son los más sencillos y más útiles.

Llamaremos fuerza electromotriz de una pila (f. e. m.) a la diferencia de potencial que, a circuito abierto, existe entre los dos polos de la misma, y que es igual a la suma algébrica de todas las f. e. m. que se encuentren al ir del uno al otro polo. Estas f. e m. se establecen en el contacto de dos superficies heterogéneas, como la de separación de dos disoluciones distintas (por su concentración o por su naturaleza) o la de los electrodos y las disoluciones en que están sumergidos. Fijándonos en la pila de Daniell, veremos que en ella existen tres diferencias de potencial, a saber: 1.ª, la del cinc y la disolución de sulfato cíncico; 2.ª la diferencia de potencial entre las disoluciones de los sulfatos de cobre y de cinc; 3.ª la que se establece entre el cobre y la disolución en que está sumergido.

2. **F. e. m. de contacto entre dos disoluciones.** — Si dividimos un vaso en dos compartimientos por medio de un diafragma poroso y en cada uno de ellos vertemos una disolución de ácido clorhídrico de diferentes concentraciones, entre ambos líquidos se establece una diferencia de potencial que puede observarse introduciendo en ellos dos alambres unidos a un galvanómetro sensible. Lo mismo se observaría con dos disoluciones de distinta natura-

leza, por ejemplo, ácido clorhídrico en uno de los compartimientos y sosa cáustica en el otro.

La explicación cualitativa del fenómeno es sencilla. Supongamos dos disoluciones de ácido clorhídrico de concentraciones 0,1 y 0,01 normales, separadas por un tabique poroso, cuyo objeto consiste en impedir que ambas disoluciones se mezclen mecánicamente. Representemos esta disposición por el esquema:

Pt | HCl — 0,1 n. | HCl — 0,01 n. | Pt

Los iones H˙ de la disolución más concentrada se difundirán en la disolución 0,01 normal, tendiendo naturalmente a igualar la concentración en los dos compartimientos. Análogamente, los iones Cl′ del compartimiento de la izquierda se difundirán hacia el de la derecha. Si la velocidad con que se mueven ambos iones fuese igual no podríamos observar modificación alguna eléctrica; pero sabemos que los iones H˙ se mueven con una velocidad cinco veces superior a la de los Cl′; por tanto, un momento después de ponerse en contacto las dos disoluciones, en el compartimiento de la derecha habrán entrado más iones H˙ que Cl′ y la carga positiva de los primeros estará en exceso. El compartimiento que contiene la disolución más diluída aparece, pues, con la carga del ión más rápido, positiva en este caso, y entre ambas disoluciones, en la superficie de contacto, se establece una diferencia de potencial. A primera vista puede parecer que el fenómeno ha de continuar indefinidamente creciendo siempre la caída de potencial, pero, a poco que se reflexione, se verá que el exceso de carga positiva del compartimiento de la derecha ha de producir una atracción sobre los iones Cl′ negativos, con lo cual se moverán con mayor velocidad, hasta igualar a la de los iones H˙. En este momento ambos iones se difundirán de la misma manera, hasta igualar las concentraciones de ambos compartimientos, sin que durante toda esta operación desaparezca la diferencia de potencial entre éstos, mientras exista una diferencia de concentración.

En este ejemplo la disolución diluída es positiva, de manera que si en ella introducimos un electrodo y cerramos el circuito mediante otro electrodo sumergido en la disolución concentrada, se establecerá en el circuito exterior, una corriente eléctrica que irá de la disolución diluída a la concentrada, es decir, que el electrodo de ésta actuará de ánodo y el de aquélla de cátodo. La corriente

eléctrica, como hemos visto al tratar del transporte de los iones, produce la mayor pérdida de concentración en el electrodo hacia el cual va el ión menos rápido, y por tanto, resulta que la diferencia de potencial se establece de tal manera, que al cerrar el circuito, la corriente tiende a igualar la concentración del electrólito, precisamente en el mismo sentido que exige la difusión natural entre dos disoluciones de diferente concentración.

La disposición de electrodos y electrólitos que acabamos de explicar permite obtener una caída de potencial y una corriente eléctrica. Es, por tanto, un generador eléctrico. La energía que puede suministrar ha de ser igual a otra energía de distinta forma que poseía el sistema formado por las dos disoluciones antes de mezclarse. La comparación más exacta, dada la analogía que existe entre las disoluciones y los gases, está en dos recipientes llenos de un gas a distintas presiones; en el momento que entre ambos se establezca una comunicación, se producirá una corriente gaseosa del recipiente que posee mayor presión al que la tenga menor. Esta corriente puede aprovecharse con una disposición adecuada, para obtener un trabajo transformable en energía eléctrica. Del mismo modo, en la disolución más concentrada existe una presión osmótica mayor que en la diluída, y al igualarse ambas presiones puede obtenerse una cantidad de energía, que en este caso aparece bajo la forma de corriente eléctrica. El cálculo de la f. e. m., ε, entre ambas disoluciones es muy sencillo, si se conoce la energía que se pone en libertad, en virtud del fenómeno de difusión, cuando la pila produce una cantidad determinada de electricidad, que, para simplificar, supondremos igual a 96500 culombios. Si llamamos E a la energía obtenida en la difusión podremos poner:

$$E = \varepsilon \times 96500 \times 0,24$$

puesto que el trabajo eléctrico expresado en calorías, $\varepsilon \times 96500 \times 0,24$, debe ser igual al trabajo de difusión.

Suponiendo que la difusión se realiza con infinita lentitud, a la temperatura absoluta constante T, de una manera reversible, el trabajo obtenido es el máximo posible y la Termodinámica nos enseña que por cada molécula-gramo que pasa en estas condiciones de la concentración c_1 a la c_2 (siendo $c_1 > c_2$) puede obtenerse el trabajo dado por la expresión siguiente:

$$4,571 \times T \times \log \frac{c_1}{c_2} \text{ (cal. gr. gr.).} \qquad (1)$$

Fijándonos ahora en que al producir corriente los iones H˙ de la pila descrita, pasan de la disolución concentrada (concentración c_1) a la diluída (concentración c_2) mientras que los Cl′ se mueven en sentido contrario, veremos que la energía puesta en libertad se compondrá de la suma de las correspondientes a cada ión. Para hallarla con auxilio de la expresión (1) será preciso que antes determinemos el número de iones que pasan de uno a otro compartimiento cuando la pila es atravesada por 96500 culombios. Recordemos para ello las fórmulas (3) del capítulo IV:

$$\frac{p_a}{f} = \frac{u}{u+v} \quad \text{y} \quad \frac{p_c}{f} = \frac{v}{u+v},$$

donde p_a y p_c representan el número de moléculas desaparecidas del compartimiento anódico y catódico respectivamente, y f la pérdida farádica, que en este caso, por corresponder al paso de 96500 culombios, debe ser igual a un equivalente-gramo. Por tanto, se tendrá:

$$p_a = \frac{u}{u+v} \quad \text{y} \quad p_c = \frac{v}{u+v}.$$

Observando la figura 3 se ve claramente que $p_a = \frac{u}{u+v}$ es igual al número de cationes-gramo que atraviesan cada uno de los tabiques en ella representados. Como estos cationes pasan de la concentración c_1 a la c_2 (notemos que se trata de concentraciones iónicas, y no de equivalentes o de moléculas-gramo) producirán un trabajo osmótico o de difusión, que según la expresión (1) de este capítulo, valdrá:

$$4{,}571 \times T \times \frac{u}{u+v} \log \frac{c_1}{c_2} \text{ cal.} \qquad (2)$$

Al mismo tiempo, el diafragma poroso será atravesado por $\frac{v}{u+v}$ aniones, que al pasar de la concentración c_2 a la c_1 ejecutarán el trabajo:

$$4{,}571 \times T \frac{v}{u+v} \log \frac{c_2}{c_1} = -4{,}571 \times T \frac{v}{u+v} \log \frac{c_1}{c_2} \text{ cal.} \qquad (3)$$

Sumando las expresiones (2) y (3) tendremos la energía libre total, que será:

$$4{,}571 \times T \frac{u-v}{u+v} \log \frac{c_1}{c_2} \text{ cal.} \qquad (4)$$

Igualándola a la energía eléctrica de la pila se tendrá:

$$4{,}571 \times T \frac{u - v}{u + v} \log \frac{c_1}{c_2} = 96500 \times 0{,}24\, \varepsilon$$

de donde:

$$\varepsilon = 1{,}98 \times 10^{-4} \times T \frac{u - v}{u + v} \log \frac{c_1}{c_2}. \qquad (5)$$

Cuando los líquidos en contacto son de distinta naturaleza, el cálculo es mucho más complicado. Para algunos casos se han deducido fórmulas que representan con suficiente aproximación los resultados experimentales.

En general, puede afirmarse que las f. e. m. de contacto entre dos líquidos son muy pequeñas. Sólo tienen alguna importancia cuando hay mucha diferencia entre los números de transporte del anión y del catión, pues en este caso el valor de $\frac{u - v}{u + v}$ puede ser bastante grande.

3. Tensión de ionización. — Hemos dicho que en el contacto de un metal con una disolución de sus iones se establece una diferencia de potencial. La explicación más sencilla de este fenómeno es debida a Nernst (1) al introducir en la Electroquímica el concepto de *presión* o *tensión de ionización*. La teoría de Nernst, no sólo permite explicar cualitativamente el origen de la diferencia de potencial, sino que también sirve perfectamente para deducir el valor de la misma en función de las variables que en ella intervienen.

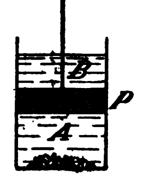


Fig. 12

Antes de explicar la teoría de la tensión de ionización, será conveniente ocuparnos en un fenómeno osmótico que guarda mucha analogía con el que produce la f. e. m. de contacto entre un metal y un electrólito. Sea *A* (fig. 12) un cilindro cerrado por un émbolo semipermeable, es decir, capaz de ser atravesado por el agua que le rodea, pero no por los cuerpos que ésta pueda contener disueltos. Supongamos que *A* contiene una disolución saturada de azúcar, del cual existen además unos cristales sin disolver en el fondo del

(1) Zeitsch. physik. Chem., **2** 613; **4**, 129, 1889.

cilindro. En B supongamos que haya agua pura. La presión osmótica que se produzca en A empujará el pistón, obligando al agua de B a penetrar en A a través de la pared semipermeable p, y al diluirse el líquido de A, parte del azúcar sin disolver pasará a la disolución. Si sobre el pistón ejercemos una presión superior a la osmótica, el fenómeno tendrá lugar de un modo completamente distinto, porque entonces el agua de A pasará a B, y una porción del azúcar cristalizará. La presión osmótica de la disolución saturada de azúcar se llama *tensión de disolución* de este cuerpo.

Si el líquido contenido en B, en vez de ser agua pura, fuese otra disolución de azúcar menos concentrada que la de A, los fenómenos anteriores tendrían lugar de la misma manera; sólo variaría la presión necesaria para hacer bajar el émbolo, que sería menor que antes, porque a la fuerza que ejerciésemos sobre el émbolo se sumaría la presión osmótica de la disolución diluída.

Cuando el fenómeno tiene lugar de tal modo que la disolución contenida en A se diluye, aparece el trabajo correspondiente a la disminución de la presión osmótica de aquella disolución. Si llamamos P a la presión osmótica primitiva y p a la que resulta después de la dilución, de acuerdo con lo que antes hemos dicho, la energía libre será:

$$4{,}571 \times T \times \log \frac{P}{p} \text{ cal.}$$

Veamos ahora el fenómeno eléctrico. Todos los metales puestos en contacto con un electrólito tienden a emitir iones de una manera análoga al fenómeno de la evaporación de los líquidos. Cuando se introduce un trozo de cinc en la disolución de una de sus sales, emite aquél iones $Zn^{\cdot\cdot}$ con dos cargas positivas, que pasan a la disolución. Los dos electrones perdidos por cada átomo ionizado quedan sobre el electrodo de cinc, de suerte que éste aparece cargado negativamente con respecto a la disolución. Por muy grande que sea la tendencia del cinc a pasar al estado de ión, el número de iones emitidos no podrá ser muy grande, porque entre los emitidos y los electrones que quedan sobre el electrodo se establece una atracción electroestática muy grande, que impide la ionización posterior. En todo caso, los iones quedan muy cerca de los electrodos, y la concentración que alcanzan es una constante característica de cada metal, que mide la tendencia que éste presenta a ionizarse, ya que la atracción entre la carga de los electrodos y la de los iones es

independiente de la naturaleza del metal. Siendo constante la concentración de los iones acumulados alrededor de los electrodos, también lo será la presión osmótica que ejerzan, la cual recibe el nombre de *tensión de ionización*. La representaremos por la letra P.

En el caso del cinc, por ser muy grande la tensión de ionización, es ésta siempre mayor que la presión osmótica de los iones $Zn^{\cdot\cdot}$ en las más concentradas disoluciones que puedan prepararse, y por consiguiente, el cinc es siempre negativo con respecto al electrólito. Para otros metales la tensión de ionización puede ser muy pequeña, y estar sobrepujada por la presión osmótica: en este caso pasará algo análogo a lo que explicábamos referente a la tensión de disolución. Decíamos entonces, que cuando la fuerza ejercida sobre el émbolo era superior a la presión osmótica del líquido saturado de A, parte del cuerpo disuelto recristalizaba. Análogamente, si la presión osmótica ejercida por los iones del electrólito es superior a la tensión de ionización del metal, parte de los iones contenidos en el electrólito precipitarán sobre el metal que forma el electrodo, hasta que la repulsión que se establezca entre la carga de los iones depositados y la de los iones disueltos, impida que éstos continúen precipitando. Véase, pues, cómo en este caso, el electrodo aparece positivo con respecto a la disolución. Tal es la teoría de Nernst sobre estos fenómenos.

4. Cálculo de la f. e. m. de contacto entre un metal y la disolución de sus iones. — Supongamos una lámina de cinc sumergida en una disolución de uno de sus iones, cuya presión osmótica sea p. Sirviéndonos de esta lámina como ánodo, dejamos pasar por el electrólito con infinita lentitud, para que el fenómeno sea reversible, $96500 = F$ culombios, con lo cual se disolverá medio átomo-gramo de cinc, o, en general, $\frac{1}{n}$ átomos-gramo, si n es la valencia del metal. Estos iones pasan de la presión de ionización, P, que tienen alrededor del electrodo, a la presión osmótica, p, de la disolución, ejecutando un trabajo que equivale a:

$$\frac{1}{n} 4{,}571 \times T \times .\log \frac{P}{p} \text{ cal.}$$

Si ε es la diferencia de potencial entre el electrodo y la disolución, el trabajo eléctrico correspondiente será:

$$0{,}24 \times F \times \varepsilon \text{ cal.}$$

Igualando estos dos trabajos, tendremos:

$$\frac{1}{n} 4{,}571 \times T \log \frac{P}{p} = 0{,}24 \times F \times \varepsilon,$$

de donde:

$$\varepsilon = \frac{1}{n} \frac{4{,}571}{0{,}24 F} T \times \log \frac{P}{p} = 1{,}98 \times 10^{-4} \frac{1}{n} T \log \frac{P}{p}. \qquad (6)$$

Vemos, por tanto, que la diferencia de potencial entre un electrodo y la disolución de una de sus sales depende de la temperatura, de la tensión de ionización, característica del metal que forma el electrodo y de la presión osmótica de la disolución. El valor de ε es positivo cuando $P > p$, es decir, cuando el electrodo queda con carga negativa. Por tanto, representa el potencial del electrólito.

El valor de P es constante para cada metal en el estado de pureza. Cuando el electrodo está constituído por dos o más metales, tenemos que considerar dos casos: 1.º Si el metal está constituído por una mezcla mecánica, el potencial que en este caso se obtiene es el que nos daría en el estado de pureza el metal menos noble, es decir, el que tiene mayor tensión de ionización, sin que influyan sensiblemente los demás metales que le acompañan. 2.º El electrodo está constituído por una disolución (amalgama o aleación). En este caso la tensión de ionización de los componentes se hace menor, y puede suceder que la tensión del metal menos noble sea inferior a la de los demás. La disolución por el paso de la corriente tiene lugar de tal modo que se igualan los potenciales de todos los componentes. Para ello es preciso que se disuelva de preferencia el metal de mayor tensión de ionización para que el número de sus iones en el electrólito aumente, con lo cual su potencial disminuye hasta alcanzar el valor del metal que presenta menos tendencia a ionizarse. Se llega así a un estado de equilibrio, a partir del cual ambos metales se disuelven simultáneamente en una proporción constante.

5. Electrodos de gases. — Si llenamos de hidrógeno una campana sumergida en la disolución de un ácido, es decir, que contenga los iones $H^{\cdot}$, y disponemos una lámina de platino de manera que por un extremo se halle en contacto con la atmósfera de hidrógeno, y por el otro en la disolución de los iones $H^{\cdot}$, obtendremos un electrodo de hidrógeno, porque entre estos iones y el hidrógeno di-

suelto en el platino se establece una diferencia de potencial. Cuando la disolución del ácido contiene un equivalente-gramo de hidrógeno-ión por litro, la f. e. m. del electrodo a la presión normal es de + 0,227 voltios y se llama *electrodo normal de hidrógeno*. De un modo análogo se pueden preparar electrodos de cloro, de oxígeno, etcétera.

Debemos hacer notar que el potencial de los electrodos de gases depende mucho de la presión exterior, a causa de que la solubilidad y, por consiguiente, la concentración del gas en el metal que le sirve de soporte, aumenta al aumentar la presión de aquél.

6. Electrodo normal de calomelanos. — Este electrodo sirve de patrón para medir la f. e. m. de otros electrodos y consiste en un frasco de boca ancha de unos 8 centímetros de altura, en cuyo fondo existe una capa de mercurio, que constituye el verdadero electrodo y está en comunicación con el exterior por medio de un tubo de vidrio que lleva soldado en el extremo inferior un alambre de platino, mediante el cual se establece el contacto con el mercurio. Inmediatamente sobre el mercurio se dispone una mezcla de este metal y cloruro mercurioso (calomelanos) finamente pulverizados, y el resto del frasco se llena de una disolución normal de cloruro potásico. La comunicación entre este electrodo y el elemento cuya f. e. m. se quiere determinar, se establece mediante el sifón *A* (fig. 13) cuyos extremos se hallan obstruídos por tapones de papel filtro, que, sin aumentar mucho la resistencia eléctrica, son suficientes para impedir que se mezclen los electrólitos. Más adelante insistiremos sobre el empleo de este electrodo.

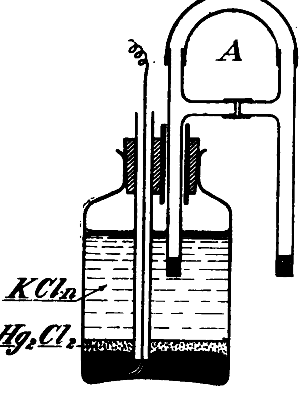


Fig. 13

7. Cadenas de concentración. — Se llama pila o cadena de concentración a todo sistema formado por dos metales de igual o de distinta naturaleza, sumergidos en disoluciones de sus sales que tienen igual o distinta concentración. Estas cadenas pueden ser de dos clases, según que sea distinta la concentración de la mate-

ria que forma los electrodos o de la que constituye el electrólito. Un ejemplo de la primera clase se obtendrá sumergiendo dos amalgamas de cinc de diferente riqueza en una disolución de sulfato címcico. Según hemos dicho en los párrafos anteriores, la tensión de un electrodo formada por una amalgama varía con la concentración de la misma, y por tanto, entre las dos amalgamas que hemos sumergido en el mismo electrólito se establecerá una diferencia de potencial, que puede originar una corriente eléctrica. La importancia de estas cadenas es muy pequeña, por lo cual no insistiremos más sobre ellas.

Veamos ahora un ejemplo de la segunda clase. Supongamos dos láminas de plata, cada una de ellas sumergida en una disolución de nitrato argéntico de diferente concentración y que se hallan en contacto sin mezclarse, gracias al empleo de un diafragma poroso. En el sistema así formado existirán tres diferencias de potencial, que son las que se originan entre cada electrodo y la disolución en que está sumergido y la que se establece en el contacto de las dos disoluciones. Por tanto, entre las dos láminas de plata existirá una diferencia de potencial que se compondrá de la suma algébrica de las diferencias de potencial que hemos enumerado. Fijándonos solamente en las que existen entre cada electrodo y la disolución en que se halla sumergido, veremos que, por tender los dos a emitir o a precipitar iones, es decir, a crear corrientes de dirección opuesta, sus f. e. m. deberán restarse. Si llamamos p_1 y p_2 a las presiones osmóticas de los iones $Ag^{\cdot}$ en la disolución concentrada y en la diluída, las tensiones de los electrodos serán (fórmula (6) de este capítulo):

$$1{,}98 \times 10^{-4} \frac{1}{n} T \log \frac{P}{p_1} \qquad \text{y} \qquad 1{,}98 \times 10^{-4} \frac{1}{n} T \log \frac{P}{p_2}$$

y su diferencia,

$$1{,}98 \times 10^{-4} \frac{1}{n} T \left(\log \frac{P}{p_2} - \log \frac{P}{p_1}\right) = 1{,}98 \times 10^{-4} \frac{1}{n} T \log \frac{p_1}{p_2}.$$

Si a esta expresión añadimos la diferencia de potencial que existe en el contacto de las dos disoluciones de distinta concentración, cuyo valor, según hemos demostrado (fórmula (5) de este capítulo), es:

$$1{,}98 \times 10^{-4} \times T \frac{u - v}{u + v} \log \frac{c_1}{c_2}$$

o, recordando que c_1 y c_2 son las concentraciones iónicas, proporcionales a las presiones osmóticas, p_1 y p_2 por lo cual puede ponerse $\frac{c_1}{c_2} = \frac{p_1}{p_2}$:

$$1{,}98 \times 10^{-4} \times T \times \frac{u - v}{u + v} \log \frac{p_1}{p_2},$$

se obtendrá el valor de la f. e. m. de la cadena o pila, que será:

$$E = 1{,}98 \times 10^{-4} \times T \times \frac{1}{n} \log \frac{p_1}{p_2} + 1{,}98 \times 10^{-4} \times T \times \frac{u - v}{u + v} \log \frac{p_1}{p_2}$$

Cuando las velocidades de los iones, u y v, son poco distintas, el valor del último término es tan pequeño que puede despreciarse, y entonces resulta para E el valor:

$$E = 1{,}98 \times 10^{-4} \times T \times \frac{1}{n} \log \frac{p_1}{p_2} = 1{,}98 \times 10^{-4} \times \frac{1}{n} \times T \times \log \frac{c_1}{c_2}. \qquad (7)$$

8. Pilas reversibles formadas por dos metales. — Es posible formar una pila con dos metales distintos sumergidos cada uno de ellos en una disolución de sus iones. En el contacto de cada metal y de la disolución respectiva se establecerá una f. e. m.; uniendo estos dos electrodos formaremos un sistema capaz de producir corriente eléctrica a una tensión que podremos calcular restando las dos diferencias de potencial que existen entre cada metal y la disolución que le rodea. Recordemos que para hacer este cálculo con rigurosa exactitud debe tenerse en cuenta la diferencia de potencial entre las dos disoluciones que forman el electrólito de la pila; sin embargo, se le suele despreciar por ser muy pequeña.

Como ejemplo de esta clase de pilas citaremos la de Daniell, que responde al esquema

$$\overset{-}{Zn} \mid ZnSO_4 \mid CuSO_4 \mid \overset{+}{Cu}$$

y en la cual el cinc es el polo negativo. Cuando la concentración de los iones $Cu^{\cdot\cdot}$ y $Zn^{\cdot\cdot}$ sean uniequivalentes, la f. e. m. de esta pila podrá calcularse por medio del cuadro inserto al final de este capítulo. En efecto, en este cuadro hallamos que entre el cinc y la disolución normal de sus iones existe una diferencia de potencial

de — 0,493 voltios (el cinc es negativo respecto a la disolución). Análogamente hallamos para el cobre + 0,606 voltios. Restando estas dos cantidades, tendremos para E el valor, $E = 0{,}606 - (-0{,}493) = 1{,}099$ voltios, que es la f. e. m. de un elemento Daniell ordinario.

La expresión general de una pila de esta clase es (véase (6)):

$$E = \varepsilon - \varepsilon' = \frac{1{,}98 \times 10^{-4}}{n} T \left(\log \frac{P_{Zn}}{p_{Zn}} - \log \frac{P_{Cu}}{p_{Cu}}\right)$$

$$= \frac{1{,}98 \times 10^{-4}}{n} T \left(\log \frac{P_{Zn}}{P_{Cu}} + \log \frac{p_{Cu}}{p_{Zn}}\right)$$

y puesto que $\frac{P_{Zn}}{P_{Cu}}$ es una cantidad constante:

$$E = K + \frac{1{,}98 \times 10^{-4}}{n} T \log \frac{p_{Cu}}{p_{Zn}}$$

La discusión de esta fórmula nos demostraría que la f. e. m. del elemento Daniell aumenta con la concentración de los iones $Cu^{\cdot\cdot}$ y con la dilución de los $Zn^{\cdot\cdot}$, lo cual se ha comprobado experimentalmente preparando y midiendo la f. e. m. de pilas formadas con distintas disoluciones de sulfato cúprico y de sulfato de cinc.

9. Medida de la f. e. m. de un electrodo aislado. — Estas medidas se realizan formando una pila con el electrodo cuya f. e. m. queremos medir y el electrodo normal de calomelanos o de hidrógeno. Para ello basta sumergir el extremo del sifón del electrodo, normal (véase la fig. 13) en el líquido que forma el electrólito del elemento que se estudia, obteniéndose así una pila, cuya f. e. m. podremos medir por los procedimientos ya explicados. Esta f. e. m. es igual a la diferencia de los potenciales absolutos del elemento normal y del elemento problema y, por consiguiente, es posible determinar el potencial absoluto de éste. Sin embargo, es muy conveniente emplear estas f. e. m. obtenidas directamente, para indicar el potencial de un electrodo, designándolo por ε_c o ε_H que representan en realidad la f. e. m. de una pila formada con el electrodo correspondiente y el elemento normal de calomelanos o de hidró-

geno. Se le da el signo + si el electrodo considerado forma el polo positivo de la pila, y el signo — en el caso contrario.

Cuando decimos que el potencial del cinc sumergido en una disolución de sulfato cíncico es $\varepsilon_c = -1{,}053$ voltios, queremos decir que formando una pila con este electrodo y el electrodo normal de calomelanos, se obtendría una f. e. m. de 1,053 voltios, siendo el cinc el polo negativo. Es frecuente representar este potencial de la manera siguiente $\varepsilon_{Zn \rightarrow \text{disolución}} = -1{,}053$ voltios; el signo menos corresponde al cinc, es decir, al componente que está a la izquierda de la flecha.

Cuando se conoce el valor de ε_H o de ε_c referente a un electrodo, es posible determinar el potencial absoluto del mismo. Como ejemplo, supongamos una cadena formada con el electrodo normal de calomelanos y el electrodo normal de hidrógeno unidos por intermedio de una disolución de cloruro potásico. Representaremos esta disposición por el esquema siguiente:

$$\overset{+}{Hg} \;\Big|\; Hg_2Cl_2,\ KCl \;\Big|\; KCl \;\Big|\; HCl \;\Big|\; \overset{-}{H}$$

$$\underset{0{,}56\ \text{v.}}{\leftarrow} \qquad\qquad \underset{0{,}283\ \text{v.}}{\longleftarrow}$$

Esta pila tiene una f. e. m. de 0,283 voltios, y la corriente va del hidrógeno a través del electrólito, hasta el mercurio, es decir, en el sentido que tiende a producirla el elemento normal de calomelanos, cuyo potencial absoluto es + 0,56 voltios. Por consiguiente, el potencial absoluto del elemento normal de hidrógeno será:

$$0{,}56 - 0{,}283 = +0{,}277 \text{ voltios.}$$

Sin embargo no debe confundirse este potencial absoluto con el valor de ε_c, que en este caso sería para el del hidrógeno $\varepsilon_c = -0{,}283$ voltios, puesto que en la pila formada con el elemento de calomelanos el hidrógeno constituye el polo negativo.

A continuación insertamos un cuadro con los potenciales absolutos de los electrodos más importantes, que han sido calculados, admitiendo que el potencial absoluto del elemento normal de calomelanos sea 0,56 voltios, número sujeto todavía a modificaciones.

POTENCIALES ABSOLUTOS DE ALGUNOS ELEMENTOS EN DISOLUCIONES NORMALES DE SUS IONES

K	— 2,92	Fe	— 0,18	Hg/Hg_2	+ 1,052
Na	— 2,438	Co	— 0,02	Hg/Hg	+ 1,112
Ba	— 2,54	Ni	+ 0,03	Ag	+ 1,075
Sr	— 2,49	Sn	+ 0,08	Pd	+ 1,07
Ca	— 2,28	Pb	+ 0,16	Au	+ 1,46
Mg	— 1,21	H	+ 0,277	F	+ 2,26
Al	— 1	Cu	+ 0,606	Cl	+ 1,68
Mn	— 0,798	As	+ 0,57	Br	+ 1,372
Zn	— 0,493	Bi	+ 0,67	I	+ 0,905
Cd	— 0,143	Sb	+ 0,74		

En la expresión (6) del potencial de un electrodo:

$$\varepsilon = 1{,}98 \times 10^{-4} \frac{1}{n} \times T \times \log \frac{P}{p}$$

puede sustituirse $\frac{P}{p}$ por el cociente $\frac{C}{c}$ de la concentración, C, de los iones que envuelven el electrodo y originan la presión P, por la concentración, c, de los mismos iones en el electrólito, puesto que las presiones osmóticas son proporcionales a las concentraciones. Por tanto, se tendrá:

$$\varepsilon = 1{,}98 \times 10^{-4} \times \frac{1}{n} T \log \times \frac{C}{c} = 1{,}98 \times 10^{-4} \times \frac{1}{n} \times T \log C - 1{,}98 \times 10^{-4} \times \frac{1}{n} \times T \log c.$$

Si la concentración, c, de los iones en la disolución es igual a la unidad (disoluciones normales del ión considerado), el término:

$$\varepsilon_0 = 1{,}98 \times 10^{-4} \times \frac{1}{n} \mathrm{T} \log c$$

se anula y el potencial, ε_0, será:

$$\varepsilon_0 = 1{,}98 \times 10^{-4} \times \frac{1}{n} \mathrm{T} \log C.$$

Siendo C y n constantes, a temperatura invariable, ε_0 también lo será. Esta constante, característica de cada metal, es lo que hemos dado en el cuadro anterior y se llama *potencial electrolítico* del electrodo.

Ejercicio práctico. Determinación de los potenciales particulares de una pila de Daniell. — Se toma una pila de Daniell, se limpia cuidadosamente y se llena de disoluciones normales de sulfato de cobre ($CuSO_4$, $5H_2O$) y de sulfato de cinc ($ZnSO_4$, $7H_2O$). Los electrodos han de ser nuevos y limpios. Se prepara el electrodo normal de calomelanos tal como se ha descrito. El sifón A se construye por duplicado mediante tubos de vidrio en forma de ⌈ que se unen con tubos de goma. Los extremos del sifón se obturan con tapones de papel filtro comprimidos en su lugar mediante una varita de vidrio. El sifón del elemento de calomelanos se llena de una disolución normal de cloruro potásico y el otro de una disolución también normal de sulfato de cinc. Una de las ramas de este sifón se introduce en la disolución de sulfato de cobre de la pila de Daniell y la otra en un vaso pequeño que contiene cloruro potásico normal. En este mismo vaso se sumerge el extremo libre del sifón del electrodo de calomelanos. Por uno de los procedimientos descritos se mide ahora la diferencia de potencial, ε_c, entre el borne del elemento normal y el cobre de la pila. Seguidamente se introduce el sifón lleno de sulfato cíncico en el vaso de la pila de Daniell que contiene el cinc y se mide la diferencia de potencial, ε'_c, entre éste y el mercurio del electrodo normal. La diferencia entre ε_c y ε'_c nos da la f. e. m. del elemento Daniell, como puede comprobarse midiéndola directamente. Hecho esto convendrá ver de qué manera influye la concentración de los iones en esta f. e. m. Para ello añadiremos un trozo de cianuro potásico puro a la disolución de sulfato cúprico que rodea al polo positivo del elemento Daniell. El líquido se decolora, porque todos los iones $Cu^{\cdot\cdot}$ desaparecen, formándose el complejo $Cu_2\,(CN)_8\,K_6$, cuya ionización tiene lugar con arreglo al esquema:

$$Cu_2\,(CN)_8\,K_6 \rightleftarrows Cu_2\,(CN)_8'''''' + 6\,K^{\cdot}$$

El potencial del cobre en una disolución de sulfato cúprico es positivo porque la tensión de ionización de este metal es muy pequeña y basta una concentración insignificante de los iones $Cu^{\cdot\cdot}$ en la

disolución para vencerla, con lo cual estos iones se depositan sobre el electrodo y le ceden su carga positiva. En cambio, en una disolución del complejo $Cu_2(CN)_8K_6$, la concentración de los iones $Cu^{\cdot\cdot}$ es prácticamente nula, y su presión osmótica muy inferior a la tensión de ionización del metal, que por esta razón, emite iones y queda cargado con un potencial negativo superior al del cinc. En este momento, la f. e. m. de la pila no sólo varía en magnitud, sino que llega a cambiar de signo.

Determinación de la f. e. m. de una pila de concentración. — Se preparan dos disoluciones de $AgNO_3$ $^1/_{10}$ y $^1/_{100}$ normales en una disolución de KNO_3 al 5 por 100 y se colocan en dos frascos de boca ancha de unos 50 cc. de capacidad. Entre ambos frascos se instala un sifón lleno con una disolución al 5 por 100 de KNO_3 y en cada uno de ellos se sumerge una chapita de plata que constituyen los polos de la pila. Se mide la f. e. m. de este elemento. Seguidamente, se añade gota a gota una disolución de KCl en el vaso que contiene el $AgNO_3$ $^1/_{100}$ normal y se verá que la f. e. m. de la pila crece continuamente. En el momento en que una nueva adición de KCl no produce más precipitado, la disolución no contendrá otros iones $Ag^{\cdot}$ que los correspondientes a la mínima cantidad de AgCl que se halla disuelto. Como la f. e. m. de un elemento de esta clase está dada por la expresión:

$$E = 1{,}98 \times 10^{-4} \times \frac{1}{n} \times T \log \frac{c_1}{c_2}$$

y la concentración, c_1, de los iones Ag en la disolución $^1/_{10}$ normal puede también considerarse como $^1/_{10}$ normal (el nitrato argéntico a esta dilución está prácticamente ionizado por completo) el valor hallado para E permite calcular c_2, es decir, la concentración de los iones $Ag^{\cdot}$ en la disolución saturada de AgCl. Como, por otra parte, esta sal se halla completamente ionizada, el valor de c_2 representa también el de la concentración o de la solubilidad del cloruro argéntico. Si hacemos la precipitación con KBr o con KI, en lugar del cloruro potásico, se podrán determinar las solubilidades del AgBr y del AgI.

PROBLEMA 23. — Según la tabla de los potenciales absolutos de los elementos, un electrodo de cinc sumergido en una disolución normal de sus iones presenta un potencial de 0,493 voltios. Calcular el potencial que dicho elec-

trodo presentará en una disolución de sulfato cíncico al 1 por 100, en el supuesto de que se halle completamente disociado en sus iones.

PROBLEMA 24. — Calcular la tensión de ionización del cinc en atmósferas suponiendo que su potencial electrolítico sea el indicado en la tabla correspondiente.

PROBLEMA 25. — Calcular la f. e. m. de la pila

Ag	$AgNO_3$-0,1 n	Disolución saturada de NH_4NO_3	$AgNo_3$-0,01 n	Ag

a la temperatura de 25° C, suponiendo que los electrólitos estén completamente ionizados y que la interposición de la disolución saturada de nitrato amónico anule la f. e. m. de contacto entre las disoluciones.

PROBLEMA 26. — Calcular la f. e. m. del elemento del problema anterior cuando se reemplace el $AgNO_3$ -0,1 n por una disolución saturada de AgCl. La solubilidad de esta sal a 25° C. es $1{,}4 \times 10^{-5}$ moléculas-gramo por litro.

PROBLEMA 27. — Determinar la f. e. m. a 0° C. que se establece en el contacto de dos disoluciones de NaOH 0,1 y 0,01 normales. Velocidades relativas de los iones: $OH' = 174$; $Na^{\cdot} = 43{,}6$. La ionización de las disoluciones de sosa cáustica se supone completa.

PROBLEMA 28. — Demostrar que la f. e. m. del elemento Daniell no debe variar cuando se diluyen simultáneamente y de la misma manera las disoluciones de sulfato de cobre y de sulfato de cinc que en él intervienen.

CAPÍTULO IX

POLARIZACIÓN

1. Tensión y corriente de polarización. Tensión de descomposición. — Entre dos electrodos de platino sumergidos en una misma disolución de ácido clorhídrico no debe existir diferencia de potencial sensible. Si por ellos hacemos pasar una corriente eléctrica se desprenderá cloro en el polo positivo e hidrógeno en el negativo, y si en un momento dado cortamos el circuito, y unimos los electrodos a los bornes de un amperímetro, observaremos una corriente de dirección contraria a la primitiva, cuya duración e intensidad dependerá de la superficie de los electrodos y del voltaje con que antes realizábamos la electrólisis. Por tanto, durante el paso de la corriente eléctrica se ha creado una diferencia de potencial entre los electrodos, a la que llamaremos *tensión de polarización*, y que se opone a la corriente que realiza la electrólisis. La corriente engendrada por la tensión de polarización recibe el nombre de *corriente de polarización*.

La tensión de polarización depende de la corriente que la origina; cuando la f. e. m. empleada es muy pequeña, la tensión de polarización también lo es y ésta aumenta con aquélla hasta cierto límite.

Si pretendemos electrolizar un electrólito mediante una f. e. m. muy pequeña, en los primeros momentos, con un galvanómetro sensible, podremos observar el paso de una corriente eléctrica; pero la duración de ésta es insignificante, porque, al mismo tiempo, se crea en los electrodos la tensión de polarización que rápidamente llega a igualar la f. e. m. de la corriente con que tratamos de realizar la electrólisis. Si, poco a poco, vamos aumentando esta f. e. m.

llegará un momento en que se establecerá una corriente de duración ilimitada, capaz de producir una descomposición sensible del electrólito. La f. e. m. con que se consigue este resultado suele designarse con el nombre de *tensión de descomposición* del electrólito.

La mayor parte de las disoluciones de ácidos y bases presentan una tensión de descomposición de 1,67 voltios. Algunos ácidos se descomponen ya con tensiones inferiores, presentando la particularidad de que, así como los primeros dan hidrógeno y oxígeno, la electrólisis de las disoluciones de los segundos dejan en libertad en el ánodo su residuo halogénico, siempre que se efectúe con una tensión inferior a 1,67 voltios. Como ejemplo de esta clase, podemos citar el ácido clorhídrico, que en el ánodo da cloro, y no oxígeno, cuando se electroliza con tensiones pequeñas. La concentración influye poco en la tensión de descomposición; sin embargo, esta influencia es considerable cuando el electrólito es uno de los ácidos que presentan una tensión de descomposición inferior a la normal, aumentando a medida que disminuye la concentración, con lo cual llega un momento en que se iguala a la tensión de descomposición de los demás ácidos; a partir de este momento no se obtiene exclusivamente cloro en el ánodo, sino que a su lado aparece oxígeno.

2. Teoría de la polarización. — Max Le Blanc ha probado que la tensión de descomposición es siempre igual a la f. e. m. de una pila formada con los cuerpos que se separan en los electrodos, lo que también podríamos expresar diciendo que la tensión necesaria para depositar un cuerpo sobre un electrodo de un modo duradero es igual a la tensión de un electrodo formado por este cuerpo sumergido en la disolución de la cual se separa.

Imaginemos una disolución de cloruro cíncico y dos electrodos de platino sumergidos en ella; a la menor cantidad de corriente que atraviese el electrólito, se producirá una precipitación de cinc sobre el cátodo, con lo cual dejará de ser un electrodo de platino. El cinc depositado tiende a emitir iones, cargándose negativamente, con lo cual adquiere una tensión que se opone al paso de la corriente primitiva, y si la tensión de ésta no es superior a la de polarización, llega a anularla. La tensión creada por la corriente en el polo negativo depende, como la de un electrodo cualquiera, no sólo de la concentración de los iones $Zn^{\cdot\cdot}$ en el electrólito, sino también de la concentración del mismo cinc en el electrodo de platino. Al prin-

cipio, cuando la cantidad de cinc depositado es insignificante, el electrodo formado por el platino y el cinc con él aleado se comportará como un electrodo de concentración, cuya tensión será inferior a la de una lámina de cinc puro; no es de extrañar, por consiguiente, que la tensión de polarización sea, al principio, muy pequeña. Llega un momento en que el espesor del cinc depositado es suficiente para que el electrodo actúe como si fuese enteramente de este metal; entonces su tensión de polarización será igual a la tensión del cinc en la disolución de sus iones, cuyo valor hemos calculado en el capítulo anterior, y si queremos seguir depositando cinc, la f. e. m. con que producimos la electrólisis debe ser superior a la tensión propia de este metal.

Consideraciones análogas podríamos hacer para el anión Cl', que también se depositará en el ánodo continuamente cuando dispongamos de una f. e. m. superior a la de un electrodo de cloro en una disolución de sus iones equivalente a la del cloruro de cinc que descomponemos. En resumen, para la descomposición de una disolución de cloruro cíncico necesitamos una f. e. m. que podremos calcular determinando, con auxilio de la tabla insertada al final del capítulo anterior, la f. e. m. de una pila formada por un electrodo de cloro y otro de cinc sumergidos en una disolución de cloruro cíncico. Si el electrólito es una disolución normal en iones Cl' y iones $Zn^{\cdot\cdot}$, la tabla a que acabamos de hacer referencia nos dice que un electrodo de cloro presenta una tensión de 1,68 voltios y un electrodo de cinc la de — 0,493 voltios; por consiguiente, la tensión de descomposición del electrólito será:

$$1{,}68 - (-0{,}493) = 2{,}173 \text{ voltios.}$$

Si la concentración de los iones fuese distinta, variaría también la tensión de polarización, porque ésta viene dada por la fórmula:

$$\varepsilon = 1{,}98 \times 10^{-4} \times \frac{1}{n} \times T \log \frac{P}{p}$$

que es la que sirve para determinar la tensión de un metal sumergido en una disolución de sus iones, y si en ella disminuye p, por disminuir la concentración iónica, el cociente $\frac{P}{p}$, aumenta y, por consiguiente aumenta también ε.

3. Tensiones de descarga. — Llamaremos *tensión de descarga* de un ión a la tensión necesaria para que éste precipite sobre el electrodo de una manera ininterrumpida. Estas tensiones están dadas en magnitud por la tabla del final del capítulo VIII, pero el signo puede ser distinto; efectivamente, en aquella tabla hemos dado a los potenciales el signo + ó —, según que espontáneamente el electrodo se cargue positiva o negativamente. Así, el cinc emite iones $Zn^{\cdot\cdot}$ cargándose negativamente, mientras que el cloro, en una disolución de un cloruro, emite iones Cl' negativos y se carga positivamente. En el caso del cinc, hemos dado el signo negativo a la tensión entre el metal y la disolución, mientras que para el cloro hemos aceptado un valor positivo. Vemos, por tanto, que al mismo fenómeno de la emisión de iones corresponden tensiones de distinto signo, según que el ión emitido sea un anión o un catión, mientras que para las tensiones de descarga, el signo es siempre positivo si corresponde a un depósito de cationes en el cátodo o de aniones en el ánodo.

4. Determinación de las tensiones de descarga. — De lo que hemos dicho hasta aquí parece deducirse que al electrolizar una disolución con una tensión muy pequeña la corriente debe cesar en el momento en que la tensión de polarización de los electrodos iguale a la f. e. m. que se aplique a los mismos. Prácticamente, aun cuando se emplee una tensión muy pequeña, queda siempre una *corriente residual*, que se explica por la desaparición del cuerpo precipitado, a medida que se forma. Esta desaparición tiene lugar, en unos casos, por disolución o reacción con el electrólito, y en otros por difusión en la masa del electrodo, lo cual no puede extrañarnos porque es sabido que un trozo de plomo dorado electrolíticamente con un espesor pequeño, pierde rápidamente su color por alearse el plomo con el oro desapareciendo éste en la masa de aquél. Para mantener constante la tensión de polarización es preciso regenerar el cuerpo desaparecido mediante la corriente residual. Si empleamos una f. e. m. cada vez mayor, la corriente residual irá creciendo de un modo muy lento hasta llegar a la tensión de descomposición del electrólito, en tal momento, a una pequeña variación de la f. e. m. corresponderá una variación grande de la intensidad. Por consiguiente, para determinar la tensión de descomposición de un electrólito bastará fijar las intensidades correspondientes a diversas f. e. m. y trazar con los datos obtenidos la curva *Intensidad-f. e. m.* que

presentará un punto angular, correspondiente a la tensión buscada. Es evidente que por este procedimiento no podrá determinarse la tensión de descarga de un solo ión, puesto que el punto angular corresponde a la tensión capaz de depositar simultáneamente un anión y un catión. Empleando un ánodo de platino, saturado de oxígeno, de superficie muy grande, comparada con la del cátodo, podremos suponer que la tensión del ánodo es independiente de la densidad de corriente; en este caso, la tensión de descarga del catión puede calcularse restando de la tensión de descomposición observada la tensión particular del ánodo, que puede considerarse como la de un electrodo de oxígeno. Este artificio permite, pues, determinar con exactitud las tensiones de descarga; sin embargo, es mucho más práctico medir directamente la tensión particular del electrodo, formando una pila con éste y el electrodo normal de calomelanos, uniéndolos con un sifón lleno de una disolución normal de cloruro potásico, y determinando su f. e. m. Conocida ésta, y su signo, es fácil deducir el potencial particular del electrodo. La tensión de descarga es la que corresponde a la variación rápida de la densidad de corriente, al elevar gradualmente la f. e. m. que se aplica al electrólito.

5. Relación entre la densidad de corriente y la tensión particular del electrodo. Polarización de concentración. — Podría creerse que a partir del momento en que se inicia la descomposición duradera del electrólito, el potencial particular del electrodo no ha de sufrir modificación, puesto que la materia activa del mismo ha llegado a la concentración máxima; sin embargo, hasta ahora, sólo hemos considerado las modificaciones que sufre el electrodo durante la electrólisis, sin fijarnos en las variaciones que experimenta el electrólito, y que dan lugar a la llamada *polarización de concentración.*

Fijándonos, por ahora, sólo en la precipitación de un metal en el cátodo recordaremos que, según la teoría de la conductividad de los electrólitos, la cantidad de iones transportados por la corriente es siempre inferior a la precipitada con arreglo a la ley de Faraday, lo cual origina alrededor del cátodo una disminución de la concentración del cuerpo precipitado. La expresión del potencial de un electrodo sumergido en una disolución de sus iones nos demuestra que toda disminución de la concentración de estos iones produce un aumento de este potencial. Por tanto, durante la

electrólisis, la tensión particular del electrodo debe variar según la misma función logarítmica de la concentración del electrólito que interviene en la expresión antes mencionada. Esta concentración va disminuyendo a medida que se prolonga la electrólisis, y debería anularse al cabo de cierto tiempo si los iones se moviesen exclusivamente a causa de los fenómenos de transporte, puesto que, según la ley de Hittorf, la cantidad de metal depositada es mayor que la acarreada por transporte. Sin embargo, los iones se mueven, no sólo en virtud de las atracciones y repulsiones ocasionadas por sus cargas y las de los electrodos, sino también por los fenómenos de difusión. La ley de Fick nos dice que la velocidad con que un cuerpo se difunde es proporcional a la caída de concentraciones, y por tanto, al disminuir la concentración alrededor del cátodo, llegará un momento en que la difusión será suficientemente grande para llevar al electrodo los iones que la corriente no puede transportar. A partir de este momento, la concentración del metal junto al electrodo será constante y, por tanto, también lo será la tensión particular del mismo. A cada densidad de corriente corresponde, pues, una tensión del electrodo determinada y distinta.

Es evidente que la concentración final alrededor de un cátodo será inversamente proporcional a la densidad de corriente. Por otra parte, como ya hemos dicho, la tensión del electrodo es una función logarítmica de la concentración. Por tanto, el potencial particular del electrodo aumenta con la densidad de corriente según una función también logarítmica, cuya forma puede verse en la figura 14. La parte horizontal superior corresponde a la llamada *densidad de corriente límite*, que se alcanza cuando la concentración alrededor del electrodo es prácticamente nula, en cuyo caso la velocidad de difusión será máxima, pero no infinita, y de aquí que la densidad de corriente esté limitada. En general, puede afirmarse que la densidad límite es tan grande que raramente llega a alcanzarse en la práctica corriente de las operaciones electrolíticas.

Todas las causas que favorezcan la difusión harán que el potencial se eleve más lentamente a medida que crece la densidad de corriente, es decir, que las curvas representadas en la figura 14 suben más abruptas cuanto mayor es la difusión. La curva I se obtiene cuando la temperatura es elevada, lo que favorece la difusión, o cuando se agita mecánicamente el electrólito. Por el contrario, a baja temperatura, con el electrólito en reposo se obtienen curvas de un tipo parecido a la II.

En el ánodo, la polarización de concentración se explica por un aumento de concentración alrededor del mismo producida por la acumulación de los aniones, ya que, en general, después de su descarga son regenerados por una reacción secundaria. Así, por ejemplo, si se electroliza la disolución de un sulfato, los iones SO_4'' descargados reaccionan con el electrodo formando un nuevo sulfato, o con el electrólito dando ácido sulfúrico y en ambos casos estos iones son regenerados. Como la corriente transporta continuamente nuevas cantidades, es preciso que la difusión se encargue de alejarlos con la misma velocidad con que se acumulan; cuando

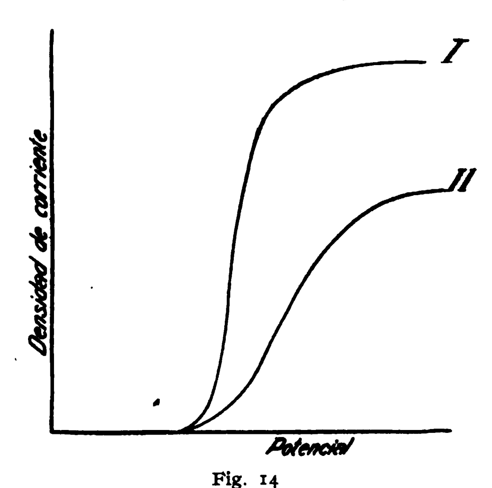


Fig. 14

esto se consiga, la concentración permanecerá estacionaria y, por tanto, la tensión de polarización alcanzará su valor final, correspondiente a la densidad de corriente en el ánodo. Frecuentemente la acumulación de los productos de la electrólisis suele originar una cristalización en el mismo electrodo que puede llegar a anular la corriente.

6. Polarización química. Sobretensiones de descarga. — Frecuentemente la influencia de la temperatura y de la agitación en las curvas representadas en la figura 14 es mucho menor de lo que hace prever la polarización de concentración, es decir, que las curvas obtenidas a temperatura elevada o con enérgica agitación no

son todo lo abruptas que la teoría de la tensión de polarización exige; se dice, entonces, que existe *polarización química* denominación que corresponde a uno de los fenómenos menos conocidos de la Electroquímica.

Un caso notable de polarización química es el siguiente: La tensión necesaria para depositar hidrógeno sobre un electrodo depende de la naturaleza y del estado superficial de éste, de suerte que, si consideramos como cero el potencial del hidrógeno sobre un electrodo de platino platinado, es decir, recubierto electrolíticamente de platino finamente dividido, una lámina brillante de este metal o de otro metal cualquiera, necesitará para que sobre él se deposite hidrógeno un exceso de tensión, que se llama *sobretensión*, cuyo valor es distinto para cada metal y depende, además, del estado de su superficie y del tratamiento anterior del mismo. No sólo varía la tensión de descomposición, sino también la marcha general de la curva densidad de corriente-potencial catódico. En el cuadro siguiente se verán las sobretensiones en voltios que presentan los metales más frecuentes.

Superficie	lisa	esponjosa		lisa	esponjosa
Platino	0,08	0,0000	Hierro en NaOH	—	0,087
Paladio	—	0,0000	Grafito	—	0,335
Oro	—	0,0165	Cadmio	0,48	—
Plata	0,495	0,097	Estaño	0,53	—
Cobre	0,415	0,135	Cinc	0,70	—
Níquel	0,29	0,1376	Plomo	0,78	—
			Mercurio	0,8	—

El oxígeno ofrece sobretensiones análogas a las del hidrógeno, En el siguiente cuadro hemos anotado las tensiones de descarga del oxígeno sobre distintos ánodos, en una disolución de potasa cáustica normal, comparados con el electrodo de hidrógeno en el mismo electrólito.

Níquel esponjoso	1,28	Plomo	1,53
Níquel brillante	1,35	Plata	1,63
Cobalto	1,36	Cadmio	1,65
Platino platinado	1,47	Paladio	1,65
Hierro	1,47	Platino brillante	1,67
Cobre	1,48	Oro	1,75

4. Fundamentos del análisis electrolítico. — Supongamos una mezcla de electrólitos sometida a una f. e. m. creciente entre dos electrodos inatacables. La intensidad de la corriente que, al principio, atraviese el electrólito será muy pequeña, pero cuando la f. e. m. sea igual o mayor que la suma de las tensiones de descarga de un anión y de un catión, éstos se depositarán por pares en los electrodos y una corriente duradera atıavesará la cuba electrolítica. Si el electrólito está constituído por una mezcla de sales metálicas de un mismo ácido, cuyo anión común presente una tensión de descarga, ε, mientras que las de los cationes sean ε_1, ε_2, ε_3, etc., siendo $\varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \varepsilon_3 \ldots$ y aplicamos una f. e. m. comprendida entre $\varepsilon + \varepsilon_1$ y $\varepsilon + \varepsilon_2$, podrá descomponerse únicamente la sal cuyo catión presente una tensión de descarga igual a ε_1; sea, por ejemplo, la sal AM_1. Poco a poco los iones M_1 irán desapareciendo y la tensión de este metal irá creciendo, necesitándose cada vez una tensión mayor, hasta que aquélla llegue a valer ε_2; a partir de este momento empezará a depositarse el metal M_1. Cuando esto llegue a suceder, por lo general, la concentración de los iones M_2 será muy pequeña, de suerte que, prácticamente, lo habremos separado por completo de los demás iones. Tal es el fundamento de la separación cuantitativa de los metales por medio de la corriente eléctrica, que constituye el análisis electrolítico o electroanálisis.

Si una disolución contiene varios cationes junto con un ácido (es decir, una disolución con abundantes iones $H^{\cdot}$) se podrán separar aquéllos en dos grandes grupos; uno de ellos contendrá los metales cuya tensión de descarga es superior a la del hidrógeno-ión, conteniendo el otro aquellos cationes que se depositan bajo una tensión superior. Esta separación puede aplicarse a algunas investigaciones analíticas. Sea, por ejemplo, una disolución que contenga sulfato de cinc y sulfato de cobre, y acidulémosla fuertemente; si empleamos una f. e. m. suficientemente pequeña, sólo se depositará cobre, en tanto que el cinc, mientras existan iones $H^{\cdot}$, no podrá depositarse, porque éstos se descargan con una tensión inferior a la que necesitan los iones $Zn^{\cdot\cdot}$. Si antes de la electrólisis hemos pesado el cátodo, sobre el cual se deposita el cobre, y lo volvemos a pesar después de la electrólisis, la diferencia de peso representará el cobre contenido en la disolución.

Los metales que no pueden depositarse en disoluciones fuertemente ácidas son:

Mn, Zn, Fe, Ni, Co, Cd, Sn y Pb.

Por el contrario, se depositan fácilmente en disolución ácida los siguientes:

Cu, As, Bi, Sb, Hg, Ag, Pl, Pt y Au.

Esta clasificación tiene algo de arbitraria, porque se funda en la tensión de polarización del hidrógeno, que varía con el metal que forma el cátodo y con su estado superficial. Como al cabo de unos momentos de iniciarse la electrólisis, sea el cátodo del metal que sea, estará recubierto con el metal que se deposita, la tensión de polarización del hidrógeno en la electrólisis no será la misma. Tanto puede aumentar esta tensión que llegue a hacerse mayor que la del metal existente en la disolución, no precipitable en las condiciones ordinarias, y que, sin embargo, en este caso sea posible depositarlo electrolíticamente.

Sabemos que la tensión de descarga de un ión aumenta con la dilución; por consiguiente, si queremos separar por electrólisis dos metales de tensión parecida, procuraremos que el que no deba precipitar presente una concentración iónica mínima. Esto se logra fácilmente en muchos casos, transformando el ión metálico simple en otro ión complejo. Así, para separar el cinc del hierro, transformaremos la sal de hierro en ferrocianuro sódico, $Na_4\,(CN)_6Fe$, mediante la adición de cianuro sódico. El ferrocianuro sódico se disocia en los iones $Fe\,(CN)_6''''$ y $Na^{\cdot}$, dando tan pocos iones $Fe^{\cdot\cdot}$, que la tensión necesaria para depositar este metal se hace muy superior a la del cinc; por consiguiente, podremos precipitar a éste, exento por completo de aquél.

Es imposible separar de un modo absoluto todo el metal contenido en una disolución; la causa de ello reside en que al disminuir la concentración del cuerpo que precipita, va aumentando la tensión de descomposición, y llega un momento en que precipita exclusivamente hidrógeno. Sin embargo, en la mayoría de los casos, esto no tiene lugar hasta que la concentración del metal es suficientemente pequeña para que pueda despreciarse sin error sensible, el metal que queda en la disolución. No obstante, como regla general, convendrá usar el menor volumen de electrólito.

La precipitación abundante de hidrógeno simultáneamente con la del metal es, en muchos casos, un gran inconveniente, que se traduce por la formación de un depósito pulverulento, poco adherente y, por lo mismo, difícil de pesar. Como el hidrógeno aparece en el cátodo cuando la concentración del metal que precipita se

ha hecho muy pequeña, lo cual tiene fácilmente lugar alrededor del cátodo por ser lento el transporte de los iones, convendrá favorecer la difusión. Las circunstancias que pueden influir en ésta son, entre otras, el empleo de cátodos de redecilla metálica, elevación de la temperatura del electrólito, y, sobre todo, la agitación enérgica del mismo mediante el empleo de electrodos rotatorios. Esto último acelera tanto la precipitación del metal, y permite operar con densidades de corriente tan elevadas, que con su auxilio pueden terminarse en unos minutos análisis que, por otros procedimientos, requieren muchas horas. Permite, además, muchas separaciones de metales que no pueden lograrse por los procedimientos lentos. Para obtener una agitación enérgica pueden aprovecharse los gases separados en los electrodos cuando la electrólisis se realiza a presión reducida, pues entonces aquéllos ocupan un volumen muy grande y su desprendimiento agita enérgicamente al líquido.

Como en el electroanálisis no sólo importa que se separe cuantitativamente el metal, sino que también es preciso que lo haga en estado de perfecta pureza y adherencia, debe tenerse muy en cuenta la densidad de corriente, principalmente en el cátodo, pues de ella dependen en muy alto grado aquellas propiedades. Más adelante nos ocuparemos con detenimiento en la precipitación catódica de los metales y circunstancias que en ella intervienen.

Ejercicios prácticos. — *Determinación de la tensión de descomposición.* — Se montan en serie dos acumuladores de plomo con dos resistencias, una de ellas regulable y la otra constante de 1 a 2 ohmios. Entre los bornes de ésta se tendrá una diferencia de potencial que se puede hacer variar aumentando o disminuyendo la intensidad que la atraviesa mediante la resistencia regulable. En derivación con la resistencia fija se monta otro circuito formado por la cuba electrolítica, que puede ser un vaso de acumulador, y un miliamperímetro hasta 100 miliamperios. Además, entre los dos electrodos de la cuba se intercala un voltímetro hasta 3 a 5 voltios. Como electrólito se empleará, al principio, una disolución 0,1 normal de sosa cáustica. Dos láminas de platino, aproximadamente de 0,5 dcm². sirven de electrodos y se colocan junto a dos caras opuestas de la cuba. Se empieza la operación regulando la resistencia variable para que el voltímetro marque alrededór de un voltio. Al cerrar el circuito la aguja del miliamperímetro se

desvía algunas divisiones, pero poco tiempo después se polarizan los electrodos y vuelve al cero. Al cabo de cinco minutos se anota la f. e. m. marcada por el voltímetro y se disminuye la resistencia regulable hasta que esta f. e. m. aumente una décima de voltio. Se esperan otros cinco minutos y se anotan las indicaciones del voltímetro y la del miliamperímetro, que debe ser nula. Se sigue disminuyendo la resistencia regulable cada cinco minutos y anotando las indicaciones del voltímetro y del miliamperímetro hasta que éste marque de 75 a 100 miliamperios. Con los datos obtenidos se traza una curva llevando como ordenadas las intensidades y como abscisas la f. e. m. Se tomará como tensión de descomposición la que corresponde al momento en que la curva se separa del eje de las abscisas. El experimento se repite con electrodos de níquel. Seguidamente se sustituye la disolución de sosa cáustica por otra de ácido sulfúrico $^1/_{10}$ normal y se determina la tensión de descomposición empleando electrodos de platino. Con estos mismos electrodos puede trazarse otra curva de la intensidad en función de la f. e. m. en una disolución neutra de sulfato de cinc y en otra de ácido clorhídrico doble normal.

Determinación de la tensión de precipitación del cobre. — Se opera con la misma disposición que en el ejercicio anterior sin el voltímetro. La cuba se llena de una disolución de sulfato cúprico normal. Detrás del cátodo se sumerge una de las ramas del sifón en forma de H que se ha descrito en el ejercicio del capítulo VIII (Determinación de los potenciales particulares de una pila de Daniell). La otra rama se dispone en un vasito lleno de una disolución normal de cloruro potásico donde termina también el sifón del electrodo de calomelanos. Se empieza por medir la tensión entre el cátodo de platino y el borne del electrodo de calomelanos por el procedimiento descrito en el ejercicio mencionado y luego se hace pasar una corriente muy débil por la resistencia constante. A los cinco minutos se determina nuevamente el potencial cátodo-electrodo normal y estas medidas se repiten anotando cada vez la intensidad marcada por el miliamperímetro. El experimento se prosigue hasta obtener la intensidad de 100 miliamperios. Se traza la curva del ejercicio anterior, en la que las ordenadas corresponden a las intensidades (es preferible anotar densidades de corriente dividiendo la intensidad observada por la superficie del cátodo) y las abscisas los potenciales entre el cátodo y el elemento normal. La tensión de precipitación del cobre es la que corresponde

al momento en que el miliamperímetro empieza a señalar una intensidad apreciable.

Si se dispone de un baño de cobrear cianurado (véase la composición en el capítulo XVIII) se repetirá el experimento con este electrólito. La curva obtenida presenta una marcha muy distinta de la que se halla con la disolución de sulfato cúprico. Representadas ambas curvas a la misma escala, la de este último electrólito sube rápidamente después de alcanzada la tensión de precipitación, en tanto que las disoluciones cianuradas dan una curva que crece lentamente con el potencial hasta el punto de hacer difícil la determinación de la tensión que corresponde a la de precipitación del cobre. Al hacer estas determinaciones convendrá disponer en la cuba un agitador que se mueva uniformemente. Las lecturas de las f. e. m. deben hacerse con regularidad de manera que entre una y otra transcurra siempre el mismo tiempo.

Análisis electrolítico del cobre. — El ejemplo de análisis electrolítico más sencillo y fácil de realizar es el del cobre. Se parte del sulfato de este metal en una cantidad que contenga de 0,2 a 0,3 gramos de cobre. Se disuelve en agua destilada y se añaden a la disolución 10 cc. de ácido sulfúrico doble normal. Este electrólito se coloca en un vaso de cristal, que pueda calentarse, de unos 150 cc. de capacidad y se mantiene a una temperatura comprendida entre 60 y 70° C. Como ánodo se empleará un tirabuzón de alambre de platino dispuesto según el eje del vaso y, como cátodo, una redecilla de platino arrollada en forma de cilindro concéntricamente al ánodo. Si no se dispone de una redecilla de platino puede emplearse una lámina de este mismo metal de unos 5 × 10 cm. El cátodo antes de ser introducido en la cuba se lavará cuidadosamente y se calentará al rojo en la llama de un mechero Bunsen; después de frío se pesa en una balanza que permita apreciar $^1/_{10}$ de miligramo. Ánodo y cátodo se enlazan directamente con los polos correspondientes de un solo acumulador de plomo. Si se intercala un amperímetro en el circuito podrá observarse cómo la intensidad disminuye al final de la precipitación del cobre. Esta suele ser completa a las dos horas, y para cerciorarse de ello basta añadir al electrólito un poco de agua destilada para cubrir una porción del cátodo, que a prevención se habrá dejado fuera del líquido. Si el cobre ha precipitado totalmente, la nueva superficie del platino que actúa de cátodo no tomará la menor coloración rojiza. También puede depositarse una gota del electrólito sobre un

vidrio de reloj y añadirle otra gota de ferrocianuro potásico; la presencia del cobre estaría indicada por la formación de un precipitado pardo de ferrocianuro cúprico.

Cuando todo el cobre haya precipitado, se saca el electrólito del vaso sin interrumpir la corriente. Para ello se introduce en éste un sifón lleno de agua y al mismo tiempo que va saliendo el electrólito, se vierte agua destilada hasta que el líquido que sale por el sifón no tenga reacción ácida, lo cual coincide con la anulación de la corriente que puede observarse con el amperímetro. En este momento se desconecta el acumulador, se saca el cátodo y se lava primero con agua y luego con alcohol. Seguidamente se mantiene encima de la llama de un mechero Bunsen a una distancia de 20 a 30 cm. de la misma, hasta que esté completamente seco, se deja enfriar y se pesa.

CAPÍTULO X

La energía en el proceso electroquímico

1. Regla de Thomson. — La producción de corriente en una pila va siempre acompañada de una reacción química en la que se produce o absorbe calor. Por tanto, parece natural atribuir a éste la energía de la pila. Fijándonos solamente en aquellas pilas que al funcionar dan lugar a una reacción exotérmica, la hipótesis más sencilla consistirá en suponer que todo el calor desprendido en la reacción se transforma en un determinado número de culombios (que podemos deducir de la ley de Faraday) a un voltaje característico para cada pila, es decir, en una cantidad de energía eléctrica equivalente.

Si una pila da una corriente de intensidad i, durante el tiempo t, con un voltaje E, producirá una energía eléctrica igual a $E.\ i.\ t.$ julios, o sean, 0,24. $E.\ i.\ t.$ calorías. Sea Q la cantidad total de calor expresado en pequeñas calorías, que se desprenden por las reacciones químicas de la pila al paso de 96500 culombios. La cantidad de calor que corresponden a la producción de $i.\ t.$ culombios será: $\frac{Qit}{96500}$ calorías. Admitiendo que todo el calor desprendido por la reacción se transforme en energía eléctrica, podremos escribir la siguiente igualdad:

$$0{,}24 \times E.\ i\ .\ t. = Q \frac{i.\ t}{96500}$$

de donde,

$$E = \frac{Q}{96500 \times 0{,}24} = 4{,}32 \times 10^{-5}\, Q$$

relación que se conoce con el nombre de *regla de Thomson* y que permite calcular, en algunos casos con bastante aproximación, la f. e. m. de una pila cuando se conoce el calor de reacción de la misma.

2. Fórmula general de la f. e. m. de una pila. — La experiencia ha demostrado que la fórmula de Thomson no es más que aproximada, en algunos casos, y en otros groseramente falsa. Esta inexactitud proviene de haber aceptado la proposición falsa de que la energía eléctrica producida por una pila es igual a la energía correspondiente al calor de reacción. Realmente, unas veces, la pila se calienta durante su funcionamiento, lo cual nos indica que una parte del calor de reacción no se transforma en energía eléctrica, y otras veces, por el contrario, la pila se enfría, prueba evidente de que, no sólo el calor de reacción, sino también una parte del calor cedido por el medio ambiente ha sido transformado. En general, durante el funcionamiento de la pila hay desprendimiento o absorción de calor, de suerte que es imposible prever la cantidad de energía química y térmica que se transformará en energía eléctrica.

La demostración experimental de estos hechos es muy sencilla. Tomemos una pila de Smee, formada por un electrodo de platino y otro de cinc sumergidos en agua acidulada con ácido sulfúrico, y coloquémosla en el interior de un calorímetro teniendo sus polos en corto circuito. La reacción de la pila de Smee consiste sencillamente en la disolución del cinc, que forma el polo negativo, y el desprendimiento de hidrógeno sobre la lámina de platino que forma el polo positivo del elemento. Estando la pila en corto circuito, dejemos que se disuelva cierta cantidad de cinc, y midamos el calor desprendido. Repitamos la observación, esta vez cerrando el circuito a través de una gran resistencia colocada en otro calorímetro y observaremos que por muy grande que sea la resistencia exterior, comparada con la interior de la pila, el calor producido en aquella resistencia no llegará a ser tan grande como el calor desprendido cuando la pila estaba en corto circuito, y que en ésta se desprende inevitablemente cierta cantidad de calor. Para el caso citado tendremos:

Calor desprendido en corto circuito, o sea, calor de la reacción $Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$: 18600 cal.

Calor desprendido en la resistencia exterior	16740	cal.
Calor desprendido inevitablemente en la pila	1860	»
Total	18600	cal.

o sea, el calor de reacción.

Gibbs y Helmhotz han demostrado, siguiendo procedimientos que exigen el concurso de la Termodinámica, que la f. e. m. de una pila reversible tiene por expresión:

$$E = 4{,}32 \times 10^{-5}\, Q + T \frac{dE}{dT}$$

en la que, Q significa el calor de reacción por equivalente, T es la temperatura absoluta y $\frac{dE}{dT}$, derivada de la f. e. m. respecto a la temperatura, expresa lo que varía la f. e. m. de la pila cuando aumenta un grado su temperatura, y se llama también *coeficiente de temperatura*. Este coeficiente puede ser positivo, en tal caso la pila se enfría cuando funciona, o, como es muy frecuente, negativo, y entonces la pila se calienta al producir corriente. El coeficiente de la pila de Daniell:

$$\text{Cu} \;\;|\;\; \text{CuSO}_4 + 100\ \text{H}_2\text{O} \;\;|\;\; \text{ZnSO}_4 + 100\ \text{H}_2\text{O} \;\;|\;\; \text{Zn}$$

es $+ 0{,}34 \times 10^{-4}$. El calor de reacción es de 50110 caloiías y produce una energía eléctrica equivalente a 50526. La diferencia, 50526 — 50110 = 416 cal. son absorbidas del medio ambiente y transformadas en energía eléctrica.

Un ejemplo notable de pila con coeficiente positivo de temperatura es la de Bugarszky que funciona en virtud de una reacción endotérmica, es decir, que al funcionar absorbe calor, no sólo para transformarlo en energía eléctrica, sino también en energía química.

3. La energía en la electrólisis. — Si tratásemos de aplicar la ley de Ohm a una cuba electrolítica, nos encontraríamos con que la intensidad calculada sería siempre superior a la observada. La causa de este fenómeno está en la fuerza contraelectromotiiz de polarización que se establece en los electrodos y que en cada instante se opone a la f. e. m. con que realizamos la electrólisis. Por tanto, si de ésta restamos aquélla, podremos sin ninguna dificultad aplicar la ley de Ohm, que para estos casos vendrá expresada por la ecuación:

$$I = \frac{E - \varepsilon}{R}$$



donde E representa la f. e. m. en los bornes de la cuba ε la f. e. m. de polarización R la resistencia del electrólito e I la intensidad de la corriente.

El voltaje E se emplea en parte, para compensar la tensión de polarización y en parte, para vencer la resistencia del baño, de manera que podremos escribir:

$$E = \varepsilon + I\,R.$$

La energía eléctrica será, pues:

$$T = EQ = (\varepsilon + I\,R)\,Q$$

(Q = cantidad de electricidad) o, llamando t al tiempo durante el cual pasa la corriente,

$$T = (\varepsilon + I\,R)\,I\,t = \varepsilon\,I\,t + I^2\,R\,t.$$

A la expresión $\varepsilon\,I\,t$ se le llama trabajo de polarización y comprende el trabajo necesario para la precipitación de los iones, para la disolución del ánodo, el calor secundario o energía eléctrica que no pudiéndose transformar en energía química, aparece bajo la forma de calor, el trabajo concerniente a la disolución de los gases, a la formación de burbujas gaseosas, etc. Comprende, además, la energía necesaria para vencer las f. e. m. que se crean en el contacto de líquidos de distinta concentración.

El término $I^2\,R\,t$ expresa la energía que se transforma en calor, según la ley de Joule cuando la intensidad I atraviesa la resistencia R.

Como frecuentemente se trabaja con varias cubas electrolíticas, que pueden estar colocadas en serie o en derivación, las fórmulas anteriores deben ser modificadas. Supongamos, primero, que los baños estén en serie y sean en número n; llamemos ε a la tensión de polarización de cada uno de ellos, r a su resistencia e i a la intensidad de la corriente. La f. e. m. necesaria para la electrólisis será en este caso:

$$E = n\,\varepsilon + n\,r\,i$$

La energía vendrá dada por,

$$W = E\,i = n\,\varepsilon\,i + n\,r\,i^2$$

Si los baños estuviesen dispuestos en derivación, se tendría:

$$E = \varepsilon + \frac{r\,i}{n} \qquad \text{y} \qquad W = E\,i = \varepsilon\,i + \frac{r\,i^2}{n}$$

4. Disposición de las pilas eléctricas para un trabajo determinado. — Se llama *gasto* de un generador a la potencia útil que produce, o sea, la diferencia entre la potencia total producida por el generador y la potencia absorbida por la resistencia interior del mismo. El gasto de una pila es máximo cuando su resistencia interior, r, es igual a la resistencia del circuito exterior, R. En efecto, si llamamos E a la f. e. m. de la pila, la intensidad de la corriente producida será, $i = \frac{E}{R + r}$, y la energía útil, $W_u = i^2\,R = R\,\frac{E^2}{(R+r)^2}$. Para que W_u sea máxima es preciso que su derivada sea nula. Teniendo en cuenta que r y E son constantes, e igualando a cero el numerador de la derivada se tiene:

$$E^2\,(R + r)^2 - 2\,(R + r)\,R\,E^2 = 0$$

de donde,

$$R = r$$

lo cual nos dice que para obtener la energía máxima de una pila, la resistencia del circuito exterior debe ser igual a la interior de la pila. En este caso el rendimiento será 0,5. Efectivamente, si le llamamos ρ, tendremos:

$$\rho = \frac{\text{energía útil, o gasto}}{\text{energía total}} = \frac{R\,i^2}{(R + r)\,i^2} = \frac{R}{R + r} = \frac{R}{2R} = 0{,}5$$

puesto que $R = r$.

El rendimiento sería igual a la unidad cuando la resistencia exterior fuese infinitamente grande. En la práctica es muy difícil determinar la resistencia exterior que más conviene, porque cuando es muy grande hay que tener en cuenta que las pilas a circuito abierto también se gastan; por el contrario, si la resistencia exterior es pequeña, la intensidad será muy grande y el rendimiento muy pequeño.

Las pilas como generadores eléctricos tienen una aplicación muy limitada, especialmente, desde el punto de vista electroquími-

co, porque son caras y engorrosas, por lo cual no insistiremos más sobre su empleo.

5. Disposición de las cubas electrolíticas cuando el generador es una dínamo. — Las dínamos se construyen para producir una intensidad y un voltaje determinados. Cuando se emplean para las operaciones electrolíticas es posible hacerlas funcionar en las condiciones para que han sido construídas, variando infinitamente la disposición de los baños; por consiguiente, es necesario saber qué disposición se debe adoptar para obtener un buen rendimiento cuándo la energía cuesta cara, o para conseguir del generador la máxima energía que pueda suministrar, cuándo la que mueva la dínamo sea barata (salto de agua, carbón barato, etc.) porque entonces el rendimiento interesa poco y en cambio, conviene obtener del generador la máxima potencia útil, para que sean menores los gastos de instalación.

6. Disposiciones para obtener el trabajo electrolítico máximo. Sea E la f. e. m. para que ha sido construída la dínamo, ε la tensión de polarización de la cuba si es una sola o si son varias en derivación, o la suma de las tensiones de polarización de cada cuba si están en serie, r la resistencia del circuito exterior (cubas electrolíticas y conductores). La intensidad de la corriente será:

$$I = \frac{E - \varepsilon}{r}.$$

La potencia electrolítica (gasto) vendrá dada por,

$$I = \varepsilon \frac{E - \varepsilon}{r} = \frac{\varepsilon E - \varepsilon^2}{r}.$$

El valor máximo de esta expresión lo hallaremos igualando a cero su derivada respecto a ε. Siendo r y E constantes, se tendrá:

$$\frac{1}{r}(E - 2\,\varepsilon) = 0$$

de donde:

$$E - 2\,\varepsilon = 0 \qquad \text{y} \qquad \varepsilon = \frac{E}{2}$$

lo cual nos dice que el trabajo electrolítico máximo se obtiene cuando la fuerza contraelectromotriz de polarización es igual a la mitad de la f. e. m. del generador. El rendimiento será:

$$\frac{\varepsilon\, I \text{ (potencia útil)}}{E \times I \text{ (potencia total)}} = \frac{\varepsilon}{E} = \frac{\varepsilon}{2\,\varepsilon} = 0{,}5\ .$$

Como ejemplo, propongámonos calcular el número de cubas electrolíticas que podrán alimentarse en las condiciones de gasto máximo con una dínamo construída para dar en marcha normal, 150 amperios y 50 voltios. La resistencia de cada cuba se supone de 0,15 ohmios y su fuerza contraelectromotriz de 2,5 voltios. Las cubas tendrán que estar agrupadas en m series de n elementos cada una, de manera que la fuerza contraelectromotriz de polarización sea $\frac{50}{2} = 25$ voltios. Como la tensión de cada serie será: $n \times 2{,}5$ y la tensión de las m series en derivación es igual a la de una sola, el valor de n será $\frac{25}{2{,}5} = 10$. La resistencia de cada serie valdrá: $10 \times 0{,}15 = 1{,}5$ ohmios, y la de las m series $\frac{1{,}5}{m}$. Como la intensidad de la corriente, que ha de ser de 150 amperios, se produce merced a la diferencia entre la f. e. m. del generador y la fuerza contraelectromotriz de las cubas, la resistencia de éstas se deducirá de la condición:

$$150 = \frac{50 - 25}{R}$$

de donde, $R = 0{,}166$ ohmios, y como, por otra parte, ha de ser igual a $\frac{1{,}5}{m}$, se tendrá para m el valor $\frac{1{,}5}{0{,}166} = 9$. Por tanto, cada una de las diez series se compondrá de nueve elementos, de suerte que, con la dínamo propuesta podríamos alimentar $9 \times 10 = 90$ cubas electrolíticas iguales a las del problema.

7. Condiciones de máximo rendimiento. — El rendimiento máximo no puede alcanzarse nunca, porque para ello la tensión de polarización de los baños debería acercarse indefinidamente a la del generador, y entonces, para obtener la intensidad debida, la resistencia de las cubas electrolíticas tendría que ser prácticamente

nula, lo cual es imposible en todo caso. En general, para obtener buenos rendimientos energéticos hay que disminuir la resistencia de los baños, lo que se consigue acercando los electrodos todo lo posible y dándoles gran superficie; ambas condiciones tienen un límite del cual no puede pasarse, ya que la aproximación de los electrodos está sujeta a la posibilidad de que se establezcan fácilmente cortos circuitos y su tamaño eleva el capital inmóvil de la instalación. Por regla general, es conveniente hacer trabajar la dínamo en las condiciones de gasto máximo con rendimiento de 0,5.

Problema 29. — Un elemento Daniell presenta los potenciales 1,0960 y 1,0961 a 0° y a 3° C. respectivamente. Calcular el coeficiente de temperatura de la pila y el calor desprendido en la reacción:

$$CuSO_4 + Zn = ZnSO_4 + Cu.$$

Problema 30. — La f. e. m. del patrón Weston está dada por la expresión $E_{20} = 1{,}0136 - 0{,}00004\ (t - 20)$ voltios, siendo t la temperatura en grados centígrados. La reacción en virtud de la cual funciona es:

$$Hg_2SO_4 + Cd = CdSO_4 + 2\,Hg.$$

Calcular el calor de reacción.

Problema 31. — La pila formada con arreglo al esquema:

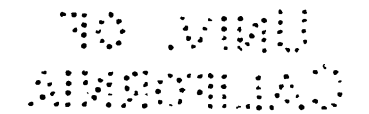
$$Cl_2 \mid Cl_2Pb \text{ fundido} \mid Pb$$

tiene a 498° C. una f. e. m. igual a 1,263 voltios y funciona por la reacción $Cl_2 + Pb = Cl_2Pb$. Su coeficiente de temperatura es 0,000679. Calcular el calor de formación a 498° C. de un equivalente de cloruro de plomo.

Problema 32. — Con el calor de formación hallado en el problema anterior, determinar la f. e. m. de la misma pila mediante la regla de Thomson.

Problema 33. — Determinar la disposición que debe darse a 100 pilas para obtener el gasto máximo sobre una resistencia exterior de 5 ohmios. Resistencia interior de cada pila: 0,75 ohmios; f. e. m.; 1,5 voltios.

Problema 34. — Se dispone de una dínamo de 1000 amperios y 25 voltios para producir una electrólisis en cubas de resistencia igual a 0,03 ohmios y 2 voltios de tensión de polarización. Se pregunta: 1.°, cuántas cubas podrán ponerse en marcha y qué disposición deberá dárseles para obtener el gasto máximo de la dínamo con el rendimiento 0,5 y 2.°, número de cubas y su disposición para que la dínamo trabaje con el rendimiento 0,8.



CAPÍTULO XI

Comportamiento de los metales en el ánodo

1. Mecanismo de la disolución anódica de un metal. — Los metales, por su comportamiento en el ánodo, pueden calificarse en solubles e insolubles. En los primeros el proceso anódico se reduce a la formación de cationes, que pasan al electrólito, mientras los segundos dan lugar a reacciones más complicadas, que en unos casos se traducen por un desprendimiento de oxígeno, y en otros, por la formación de cuerpos de un grado superior de oxidación. Esta clasificación, hasta cierto punto, es arbitraria, porque la manera de comportarse un electrodo depende, no sólo de su naturaleza, sino también de las demás condiciones que intervienen en la electrólisis.

Según la teoría de Nernst, la disolución de un metal en el ánodo tiene lugar directamente por perder cada átomo del mismo uno o varios electrones negativos; estas cargas negativas van a parar al cátodo, atravesando el circuito exterior, mientras que los iones formados se disuelven en el electrólito. Este proceso puede representarse por la reacción siguiente:

$$Me = Me^{\cdot} + \ominus .$$

La teoría de Nernst, que hemos aceptado hasta ahora, a causa de su sencillez, no permite explicar el hecho siguiente (1): Al determinar la f. e. m. de un electrodo de plata sumergido en una disolución de cianuro doble de potasio y de plata se ha calculado

(1) F. Haber, Zeitsch. f. Elektroch., **10**, 433.

que, con arreglo a la teoría de Nernst, en cada litro de este electrólito deben existir 14×10^{-22} gramos de plata en el estado de ión, y como cada ión-gramo está formado por $60,6 \times 10^{22}$ iones, en cada litro sólo pueden existir 8 iones $Ag^{\cdot}$. Por tanto, si el electrodo es tuviese sumergido en un volumen de electrólito menor de 125 cc., podría no existir ningún ión. Sin embargo, el potencial obtenido, que según Nernst depende de la concentración de los iones $Ag^{\cdot}$, es independiente de la cantidad de electrólito, y se establece con un valor constante, aunque el volumen del líquido sea extremadamente pequeño. Para salvar esta dificultad se ha propuesto la hipótesis de que la formación de un ión metálico va precedida de la descarga de un anión, el cual reacciona posteriormente con el metal que constituye el ánodo, formando una sal instantáneamente ionizada. Por tanto, el fenómeno tiene lugar en virtud de las tres fases siguientes, que representamos para el cinc en una disolución de su sulfato:

$$SO_4'' = SO_4 + 2 \ominus$$

$$SO_4 + Zn = ZnSO_4$$

$$ZnSO_4 = SO_4'' + Zn^{\cdot\cdot}$$

La disolución de un metal en el ánodo tiene lugar, casi siempre, de un modo irregular. Aun tratándose de un metal perfectamente puro, se observa que el ataque no tiene lugar de una manera uniforme, produciéndose hoquedades que dejan sin disolver trozos más o menos grandes del ánodo.

En la mayoría de los casos, la disolución anódica va acompañada de una notable polarización química, que depende de la velocidad con que el anión descargado ataca al metal.

Un caso muy interesante para la aplicación al afinado de metales, lo constituye el comportamiento de las aleaciones y de los metales impuros. En otro lugar hemos dicho que en una mezcla mecánica de dos metales, cada uno de ellos conserva el potencial que tendría en el estado de ureza. Por tanto, en este caso, se disolverá únicamente el meta cuya tensión sea más negativa, siempre que el potencial anódico no alcance el valor necesario para disolver los demás componentes, lo cual tendrá lugar, casi inevitablemente, cuando la densidad de corriente anódica sea demasiado grande.

La posibilidad de disolver uno sólo de los componentes de una mezcla es mucho menor cuando éstos forman una combinación o

una disolución homogénea, pues en estos casos tienden a igualarse las tensiones de cada uno de los metales. En general, las aleaciones no son perfectamente homogéneas y la corriente anódica deja sin disolver los elementos más nobles, que muchas veces forman con los demás metales combinaciones o aleaciones finamente divididas en la masa del metal impuro.

2. Metales que pueden formar iones de diferentes valencias.— Si en una disolución de una mezcla de sales ferrosas y férricas introducimos un ánodo de hierro, podrán tener lugar los tres fenómenos siguientes: 1.º Disolución del ánodo con formación de iones divalentes, $Fe^{\cdot\cdot}$. 2.º Disolución del ánodo con formación de iones férricos, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ y, 3.º Transformación de los iones ferrosos en férricos por la reacción: $Fe^{\cdot\cdot} = Fe^{\cdot\cdot\cdot} + \ominus$. Cada una de estas transformaciones requiere un potencial determinado, que representaremos por $\varepsilon_{Fe \rightarrow Fe^{\cdot\cdot}}$, $\varepsilon_{Fe \rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot}}$ y $\varepsilon_{Fe^{\cdot\cdot} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot}}$ respectivamente. La energía eléctrica necesaria para transformar directamente un átomo-gramo de hierro en su ión trivalente será: $3F\ \varepsilon_{Fe \rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot}}$ ($F=96500$ culombios) y según el primer principio de Termodinámica, debe ser igual a la energía necesaria para pasar del hierro a su ión divalente, $2\ F \times \varepsilon_{Fe \rightarrow Fe^{\cdot\cdot}}$, más la energía que se emplee en transformar el ión divalente en el trivalente, que será $F\varepsilon_{Fe^{\cdot\cdot} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot}}$ Por tanto, podremos escribir:

$$3\ F \times \varepsilon_{Fe \rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot}} = 2\ F \times \varepsilon_{Fe \rightarrow Fe^{\cdot\cdot}} F + \varepsilon_{Fe^{\cdot\cdot} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot}}$$

de donde:

$$\varepsilon_{Fe \rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot}} = \frac{2 \times \varepsilon_{Fe \rightarrow Fe^{\cdot\cdot}} + \varepsilon_{Fe^{\cdot\cdot} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot}}}{3}$$

Esta fórmula, descubierta por R. Luther, (1) puede extenderse a los demás metales y nos permite afirmar de una manera general, que el potencial electrolítico necesario para transformar un metal en su ión de valencia superior, está comprendido entre los potenciales que requieren la formación del ión de menor valencia y la transformación de éste en el superior. En el caso del hierro se tiene:

$$\varepsilon_{Fe \rightarrow Fe^{\cdot\cdot}} < \varepsilon_{Fe \rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot}} < \varepsilon_{Fe^{\cdot\cdot} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot}}$$

(1) Zeitsch. f. phys. Ch., **34**, 488, (1900); **36**, 391, (1901).

y en una disolución normal en iones $Fe^{\cdot\cdot}$ y $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ el hierro debe disolverse exclusivamente formando iones divalentes. A medida que la concentración de éstos aumenta, aumenta también el potencial $\varepsilon_{Fe \to Fe^{\cdot\cdot}}$ y, en cambio, disminuye el $\varepsilon_{Fe^{\cdot\cdot} \to Fe^{\cdot\cdot\cdot}}$ de manera que cuando la concentración de los iones $Fe^{\cdot\cdot}$ y $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ es la correspondiente al equilibrio:

$$2Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Fe \leftrightarrows 2Fe^{\cdot\cdot}$$

los tres potenciales adquieren el mismo valor, conforme exige la Termodinámica.

El cobre se comporta de una manera completamente contraria, porque el orden en que se colocan los potenciales correspondientes a las transformaciones posibles, es inverso del que hemos visto para el hierro. Efectivamente, en este caso se tiene:

$$\varepsilon_{Cu^{\cdot} \to uC^{\cdot\cdot}} < \varepsilon_{Cu \to Cu^{\cdot\cdot}} < \varepsilon_{Cu \to Cu^{\cdot}}$$

y, normalmente, el cobre se disuelve en la forma divalente. Sin embargo, en una disolución exenta de sal cuprosa, el potencial $\varepsilon_{Cu \to Cu^{\cdot}}$ es menor que el $\varepsilon_{Cu \to Cu^{\cdot\cdot}}$ (recordemos que la condición se refiere a los potenciales electrolíticos, es decir, al caso en que el electrólito sea normal a la vez en los iones $Cu^{\cdot}$ y $Cu^{\cdot\cdot}$) y por lo tanto, al principio, se forman de preferencia los iones $Cu^{\cdot}$. Análogamente se comporta un ánodo de cobre en la disolución de un cianuro alcalino, porque éste transforma los iones cuprosos en un complejo muy perfecto, y por tanto, mantiene la disolución prácticamente exenta de iones $Cu^{\cdot}$.[1]

3. **Pasividad.** — El platino es uno de los metales que mejor resiste a la disolución anódica y puede considerarse como perfectamente insoluble en la mayoría de los electrólitos. Sin embargo, cuando la corriente se interrumpe muchas veces por segundo o cuando es alterna, este metal se disuelve fácilmente en el ánodo. Esto prueba que el platino en el momento en que empieza a actuar como ánodo se disuelve de la misma manera que los demás metales, y en general, se puede afirmar que ningún metal resiste a la acción disolvente anódica de una corriente interrumpida con frecuencia o de la corriente alterna. Este fenómeno de la dependencia entre la solubilidad de un metal en el ánodo y al tiempo que dura la electrólisis puede seguirse mejor con un ánodo formado por un alambre

de níquel y una disolución normal de ácido sulfúrico. Si electrolizamos con una intensidad constante adecuada y medimos el potencial anódico, podremos observar que el níquel se disuelve normalmente en los primeros momentos de la electrólisis; al cabo de unos segundos notaremos que el potencial anódico crece bruscamente y que en un punto del electrodo empiezan a desprenderse burbujas de oxígeno; rápidamente el desprendimiento gaseoso se extiende por toda la superficie del electrodo y el potencial, después de alcanzar un valor máximo, permanece constante. A partir de este momento, toda la corriente anódica se emplea en la formación de oxígeno, y la cantidad de níquel disuelto se hace insignificante. Se dice, entonces, que el electrodo está *pasivado*, y sus propiedades concuerdan absolutamente con las que adquieren muchos metales cuando se les introduce en ácido nítrico concentrado que, como es sabido, tiene la propiedad de hacerlos inatacables por los demás ácidos, diluídos o concentrados.

Faraday quiso interpretar los fenómenos del pasivado suponiendo que el metal quedaba recubierto por una capa de óxido insoluble que le preservaba del ataque posterior. Esta teoría no basta para explicar todos los casos de pasivado, pues algunas veces es imposible admitir la formación de una capa de óxido y ha habido necesidad de distinguir dos clases de pasivado. Una de ellas es el *pasivado físico*, que debe atribuirse, de acuerdo con Faraday, la formación de un cuerpo insoluble que envuelve al ánodo y le hace inatacable. Los casos de pasivado en que es imposible admitir esta explicación reciben el nombre de *pasivado químico*.

4. Pasivado físico. — Si se electroliza una disolución diluída de ácido sulfúrico con un ánodo de plomo se forma sobre éste una capa de sulfato, mala conductora de la corriente. Esta capa no aisla completamente el electrodo, porque presenta muchos poros, pero como la superficie de éstos es muy pequeña comparada con la de todo el electrodo, se establece en ellos una densidad de corriente muy elevada y, por tanto, un potencial anódico mucho mayor que el primitivo; muy pronto este potencial alcanza el valor suficiente para la formación de iones del plomo tetravalente, $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, los cuales al reaccionar con los iones OH' del electrólito, se transforman en peróxido de plomo:

$$Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 4OH' = PbO_2 + 2H_2O.$$

Por esta razón los ánodos de plomo se recubren de una capa de peróxido.

En algunos casos la capa del cuerpo inatacable es tan perfecta y ofrece tanta resistencia al paso de la corriente, que entre el electrodo y el electrólito pueden establecerse diferencias de potencial superiores a mil voltios para densidades de corriente muy pequeñas. En este caso, la corriente pasa del electrodo a la disolución en forma de chispas, que aparecen para voltajes variables con la naturaleza del electrodo y del electrólito.

Una aplicación interesante de estos fenómenos consiste en la transformación de la corriente alterna en continua, mediante el empleo de cubas electrolíticas provistas de un electrodo de alu-

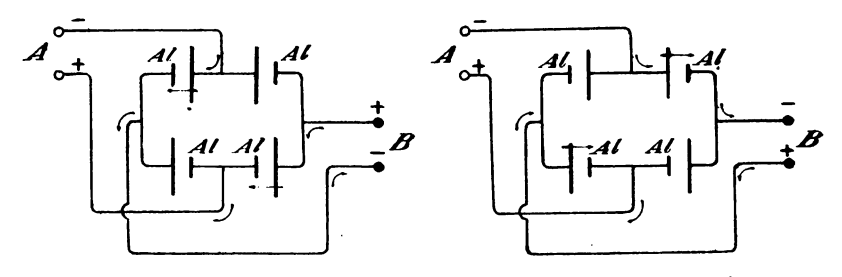


Fig. 15

minio y otro de plomo en una disolución de fosfato o de borato de amonio. El aluminio empleado como ánodo en estos electrólitos se recubre de una capa de óxido que impide el paso de la corriente, cuando el voltaje no es demasiado grande; en cambio, si se invierte la corriente de manera que el aluminio actúe de cátodo, la corriente eléctrica pasa sin encontrar gran resistencia. Los esquemas de la figura 15 harán comprender fácilmente la disposición en que se montan las cuatro cubas electrolíticas y el modo de funcionar. En A están los bornes de la corriente enderezada y en B los de la alterna. El esquema de la izquierda indica la marcha de la corriente cuando el conductor superior de la corriente alterna es positivo, y a la derecha se ve el mismo aparato en el semiperíodo siguiente. El electrodo de plomo está formado por un tubo de este metal atravesado por una corriente de agua fría, para evitar que el electrólito se caliente, en tal caso el aluminio perdería su pasividad.

5. Pasivado químico. — El pasivado químico se interpreta hoy como un retraso en la reacción entre los iones descargados y el metal que forma el ánodo. Generalmente se atribuye este retraso a la formación de pequeñas cantidades de óxidos que al disolverse en la superficie del electrodo hacen disminuir, hasta anularla, en algunos casos, la velocidad de la reacción del anión descargado con el metal del ánodo. La causa de la pasividad se halla en la misma superficie del ánodo, puesto que en muchos casos, basta rascarla para que desaparezca tal estado. En todo caso, si se rompe un metal, por muy bien pasivado que esté, la nueva superficie es perfectamente activa.

El pasivado aparece tanto más perfecto y tanto más rápidamente cuanto más elevada es la densidad de corriente. Por ejemplo, un alambre de hierro en ácido sulfúrico 0,1 normal, que con 88 amperios por $dcm.^2$ tarda 1,76 segundos en pasivarse, puede adquirir el estado pasivo en un tercio de segundo, si la densidad de corriente se eleva a 177 amperios por $dcm.^2$ (1).

En cambio, la temperatura influye desfavorablemente, y los mismos ánodos de platino, que en frío son perfectamente insolubles, y, por tanto, completamente pasivos, pueden disolverse de una manera considerable en caliente.

Para evitar el pasivado químico se emplearán disoluciones ácidas, es decir, ricas en iones $H^{\cdot}$ y, sobre todo, se procurará la presencia de los iones Cl' que en algunos casos impiden en absoluto la pasividad con sólo concentraciones insignificantes. Debe tenerse también en cuenta que el pasivado aparece difícilmente en las disoluciones reductoras, y que, en cambio, es muy frecuente en presencia de oxidantes enérgicos.

6. Formación de ánodos inatacables. — En la industria electroquímica es muy frecuente el uso de ánodos inatacables. El mejor material para su construcción sería el platino, si su elevado precio no hiciese imposible su empleo en muchos casos. Particularmente inatacables son los electrodos de platino que contienen el diez por ciento de iridio y que hoy se han conseguido construir en láminas de 0,007 mm. de espesor, relativamente económicos y con resistencia mecánica suficiente.

(1) A. Rius. Contribución al conocimiento de la electrólisis con corriente alterna. Pág. 68. Tesis doctoral, Madrid, 1917.

Con electrólitos alcalinos exentos de cloruros, sulfatos, etc., pueden utilizarse en muchos casos, electrodos de hierro o de níquel. Los electrodos de plomo en disoluciones ácidas o alcalinas se recubren, como ya hemos dicho, de una capa de peróxido que les hace inatacables siempre que se evite la presencia de cloruros, o de aniones que puedan dar con el plomo una sal soluble. La capa de peróxido formado naturalmente, es demasiado delgada para evitar la disolución del resto del electrodo cuando existe el ión cloro; en este caso se forman los electrodos artificialmente tomando como ánodo la lámina de hierro, de carbón o plomo que se quiere transformar en un electrodo inatacable, en un electrólito constituído por una disolución concentrada de una sal soluble de plomo, con lo cual se deposita en su superficie una capa gruesa de PbO_2 muy poco permeable y que, por ejemplo, en disoluciones de sulfatos, es perfectamente inatacable. En vez de peróxido de plomo puede emplearse para recubrir los ánodos el bióxido de manganeso, MnO_2; para ello, se extiende sobre el electrodo una capa de nitrato manganoso y se calienta a unos 200° C., con lo cual este cuerpo se descompone dejando el bióxido en una forma compacta y bastante conductora.

Actualmente en la electrólisis de los cloruros alcalinos se emplean con frecuencia electrodos formados por óxido ferroso-férrico, que se obtienen fundiendo el óxido en el horno eléctrico y vertiendo en moldes la masa fundida. Antes de su completa solidificación se vierte la parte líquida que queda en el centro, para obtener un electrodo hueco, y por lo tanto, de espesor relativamente pequeño, para evitar la pérdida de tensión que originaría la resistencia bastante elevada que presenta el Fe_3O_4. El interior del electrodo se recubre electrolíticamente con una capa de un metal buen conductor por intermedio del cual se une al polo positivo del generador eléctrico.

No se ha podido demostrar que el carbón emita iones cuando se emplea como ánodo; sin embargo, no por ello es menos atacable que muchos metales, especialmente cuando se desprende oxígeno, pues este elemento se une con él transformándolo en óxido de carbono o en anhídrido carbónico. En general, puede afirmarse que el ataque de un ánodo de carbón es proporcional a la cantidad de oxígeno que contenga el gas anódico. Para algunas clases de carbón y electrólitos, el ataque puede ser casi cuantitativo; en todo caso puede disminuir considerablemente impregnándolo de una disolución de una sal de cobalto, que se transforma en peróxido

insoluble, disminuyendo el potencial anódico y por esta causa, dificultando la oxidación del carbón.

El grafito es la variedad de carbono que mejor conduce la corriente eléctrica y, además, en una disolución de sosa cáustica o de cloruro sódico puede considerarse como inatacable. En efecto, con el primer electrólito se emplea sólo el dos por ciento de la corriente en la oxidación del carbono, y con el segundo el siete por ciento, mientras que con carbón amorfo se consumiría el 75 y el 40 por ciento respectivamente. En cambio con un electrólito formado por ácido sulfúrico el ataque es prácticamente cuantitativo con todas las clases de carbón.

De la fabricación de electrodos de grafito hablaremos más adelante al ocuparnos de las industrias del horno eléctrico. Los electrodos de carbón amorfo se fabrican formando una pasta con carbón de retortas, cok, antracita, etc. y alquitrán, que se comprime a presiones muy elevadas en prensas hidráulicas, dándoles la forma que deban poseer definitivamente, pues una vez terminados, se trabajan difícilmente. Luego se les recubre con una capa de carbón en polvo y se calientan durante uno o dos días a la temperatura de 1200 hasta 1400° C. Las propiedades mecánicas y la resistencia química y eléctrica de estos electrodos varían mucho con su contenido en cenizas, que debe ser muy pequeño, la porosidad y la temperatura y presión a que han sido formados.

Ejercicio práctico. — *Estudio de la curva Densidad anódica-f. e. m. de polarización con un electrodo pasivable.* — Se disponen 8 acumuladores de plomo en serie con una resistencia variable, un amperímetro hasta 1 amperio y una cuba electrolítica formada por un vaso de vidrio de unos 200 cc., provisto de una disolución 0,05 normal de ácido sulfúrico puro en agua destilada. El ánodo consistirá en un alambre de hierro de un milímetro de diámetro sumergido 5 cm. en el electrólito. El cátodo estará formado por un tirabuzón largo del mismo alambre a una distancia de unos 2 cm. del ánodo. Entre los dos electrodos se dispone un voltímetro hasta 10 voltios. Se empieza la operación haciendo pasar 0,1 amperio por la cuba electrolítica y a los cinco minutos se anota el potencial señalado por el voltímetro y la intensidad. Seguidamente se eleva esta última hasta 0,12 amperios y a los cinco minutos se vuelve a anotar la intensidad y el voltaje. Estas determinaciones se repiten aumentando la intensidad de dos en dos centésimas de

amperio y los números obtenidos se trasladan a un papel cuadriculado de la misma manera que en los ejercicios del capítulo IX. Al principio la curva presentará una forma normal y observando el ánodo de hierro no se notará en él ningún desprendimiento gaseoso sensible porque el hierro en una disolución de ácido sulfúrico, para densidades de corriente pequeñas, se disuelve anódicamente con formación exclusiva de iones ferrosos. Cuando la intensidad sea mayor se verá que la curva tiende a desarrollarse paralelamente al eje de los potenciales, al mismo tiempo, poco después de cerrado el circuito, en el extremo del ánodo aparece un punto blanco y de él se desprenden algunas burbujas de oxígeno con rapidez creciente. La mancha blanca y el desprendimiento gaseoso van extendiéndose por todo el electrodo y la corriente acaba por invertirse casi exclusivamente en la formación de oxígeno. Generalmente la intensidad baja sin que correlativamente disminuya el voltaje marcado por el voltímetro. Entonces el electrodo está pasivado. La aparición del oxígeno en el ánodo tiene lugar cada vez más rápidamente a medida que crece la densidad de la corriente. El tiempo que transcurre desde que se cierra el circuito hasta el momento en que aparecen las primeras burbujas de oxígeno es suficiente largo para ser medido con un contador de segundos cuando la densidad de corriente no es muy grande. Para ello es preciso interrumpir la corriente durante un momento después de hacer la lectura del amperímetro y del voltímetro, con lo cual desaparece instantáneamente el pasivado. Se cierra el circuito con la nueva intensidad, se pone en marcha el contador de segundos en el mismo momento y se anota el tiempo transcurrido hasta que empieza el pasivado.

Aumentando siempre la intensidad, la curva recupera nuevamente el desarrollo normal. Cuando el voltímetro llegue a señalar 10 voltios, sin interrumpir la corriente, se vierte en el electrólito medio centímetro cúbico de ácido clorhídrico doble normal y se agita. Inmediatamente se observará un aumento de la intensidad acompañado de la desaparición del pasivado. En el ánodo dejará de desprenderse oxígeno disolviéndose normalmente con formación de iones ferrosos. Este fenómeno nos demostrará que los iones Cl' impiden el pasivado con lo cual se termina el experimento.

CAPÍTULO XII

OXIDACIÓN ELECTROLÍTICA

1. Oxidación y reducción. — Consideraremos como oxidación todo proceso que consista en un aumento de cargas positivas o una disminución de las negativas. El proceso inverso de la oxidación recibe el nombre de reducción.

El paso de una sal ferrosa a férrica es una oxidación, porque el ión $Fe^{\cdot\cdot}$ para pasar a $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ requiere una carga positiva. Por la misma razón, la disolución del hierro en el ánodo, al pasar al estado de ión, debe considerarse como una oxidación. También debe clasificarse como una oxidación la separación electrolítica del cloro en el ánodo, porque, para ello, ha de perder una carga negativa. En cambio, serán ejemplos de reducción la transformación de un ferricianuro en ferrocianuro, la del cobre-ión en cobre metálico, la del cloro gaseoso en cloro-ión, etc., porque todas estas transformaciones consisten en un aumento de cargas negativas, como puede verse por las ecuaciones electroquímicas siguientes:

$$Fe(CN)_6''' + \ominus = Fe\,(CN)_6''''$$

$$Cu^{\cdot\cdot} + 2\ominus = Cu$$

$$Cl_2 + 2\ominus = 2Cl'$$

Como todos los fenómenos que se realizan en el ánodo pueden atribuirse a una pérdida de electrones negativos, podremos afirmar que todos ellos consisten en oxidaciones. Análogamente, todas las reacciones provocadas por el cátodo deben ser reducciones.

2. Clasificación de las oxidaciones. — El nombre de oxidación proviene de que casi todas las reacciones que lo llevan se rea-

lizan mediante el oxígeno o un compuesto muy oxigenado, aunque otros elementos enérgicamente electronegativos, como el cloro, el bromo, etc. pueden también producirlas. En las reacciones anteriores hemos visto que la oxidación no implica que el cuerpo oxidado posea más oxígeno que el primitivo. Sin embargo, en la mayoría de los casos, dicho fenómeno va acompañado de un aumento de la cantidad de oxígeno o de una disminución del hidrógeno, como por ejemplo, en los casos siguientes:

$$Na_2SO_3 + O = Na_2SO_4$$

$$Cr_2(SO_4)_3 + 3O + 5H_2O = 3H_2SO_4 + 2H_2CrO_4$$

$$\underset{\text{alcohol}}{CH_3 - CH_2OH} = H_2 + \underset{\text{aldehido}}{CH_3 - CHO}$$

Como todas estas reacciones pueden realizarse electrolíticamente en el ánodo, cabe preguntar hasta qué punto puede aplicarse a estos casos la definición que hemos dado antes de las oxidaciones. En primer lugar, debemos recordar que en la electrólisis de una disolución acuosa con electrodos inatacables, se desprende oxígeno en el ánodo, el cual puede oxidar posteriormente a los cuerpos que se hallen disueltos, y como la precipitación de oxígeno requiere el empleo de cargas positivas o la descarga de aniones por pérdida de cargas negativas, siempre podremos reducir aquellas oxidaciones a una variación de cargas eléctricas. Además, con la teoría de la disociación electrolítica y teniendo en cuenta la disociación del agua, todas las oxidaciones adquieren un carácter común y general cuando se explican por la intervención de las cargas eléctricas. En efecto, la transformación de los sulfitos en sulfatos, por la teoría electroquímica, se explica sencillamente por la reacción:

$$SO_3'' + 2HO' = H_2O + SO_4'' + 2\ominus$$

Análogamente, en la transformación de las sales crómicas en ácido crómico puede suponerse que, en una primera fase, se forman iones del cromo exavalente:

$$Cr^{\cdots} = Cr^{\cdots\cdots} + 3\ominus:$$

cuya reacción posterior con los iones OH′ del agua conduce a los iones del ácido crómico:

$$Cr^{\cdots\cdots} + 8\,OH' = 4\,H_2O + CrO_4''$$

En todos los casos resulta muy fácil pasar de la teoría iónica a la teoría puramente química de la oxidación, mediante el oxígeno formado en el ánodo, que puede aplicarse también a los casos en que, aparentemente, sólo hay cambio de cargas, como en el paso de los iones ferrosos a férricos. En efecto, esta transformación puede explicarse por la siguiente ecuación:

$$2\ Fe^{\cdot\cdot} + O + H_2O = 2\ HO' + 2\ Fe^{\cdot\cdot\cdot}$$

Ambas teorías dan cuenta con suficiente precisión de las oxidaciones electrolíticas y nosotros las emplearemos indistintamente.

3. Potencial de oxidación. — Por lo que acabamos de decir, se comprenderá que podamos considerar al ánodo como un cuerpo cargado de oxígeno en condiciones de gran actividad y concentración. El potencial de un electrodo de oxígeno tiene por expresión

$$\varepsilon = \frac{1{,}98 \times 10^{-4}}{2} T \log \frac{k_o C_O}{(C_{OH'})^2} \qquad (1)$$

en la cual, k_o es una constante y C_O y $C_{OH'}$ representan respectivamente las concentraciones del oxígeno en el electrodo y de los iones OH′ en el electrólito. Este potencial, que llamaremos *potencial de oxidación*, será el de un electrodo de oxígeno sumergido en la disolución del cuerpo que se oxida. En el supuesto de que éste sea una sal ferrosa, cuya oxidación por el oxígeno es una reacción reversible, que puede representarse por la ecuación ya explicada,

$$2\ Fe^{\cdot\cdot} + O + H_2O \rightleftarrows 2\ OH' + 2\ Fe^{\cdot\cdot\cdot}$$

la concentración del oxígeno posible vendrá dada por la condición de equilibrio (Ley de Guldberg-Waage)

$$\frac{(C_{OH'})^2\ (C_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}})^2}{(C_{Fe^{\cdot\cdot}})^2\ (C_{H_2O})\ (C_O)} = \text{constante}$$

de la cual se deduce, teniendo en cuenta que la concentración del agua, C_{H_2O}, es constante,

$$C_O = \frac{k'\ (C_{OH'})\ (C_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}})^2}{(C_{Fe^{\cdot\cdot}})^2}. \qquad (2)$$

Por tanto, el potencial de oxidación depende de la concentración de los iones Fe˙˙ y Fe˙˙˙. Esta dependencia podremos determinarla introduciendo en (1) el valor de C_0 dado por la expresión (2), con lo cual hallaremos:

$$\varepsilon = \frac{1{,}98 \times 10^{-4}}{2} T \log \frac{k_0 \, k' \, (C_{OH'})^2 \, (C_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}})^2}{(C_{OH'})^2 \, (C_{Fe^{\cdot\cdot}})^2}$$

$$= 198 \times 10^{-4} \; T \log \frac{k \, C_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}}{C_{Fe^{\cdot\cdot}}}$$

Esta fórmula puede extenderse a todos los demás casos de oxidación o de reducción. Sea, por ejemplo, la transformación:

$$\nu_1 M_1 + n F = \nu_2 M_2$$

en la que, ν_1 y ν_2 representan el número de moléculas del cuerpo que desaparece, M_1, y del formado, M_2, respectivamente, n el número de cargas que intervienen en la reacción y F, 96500 culombios. Si llamamos C_1 a la concentración del cuerpo que finalmente se obtiene y C_2 a la del cuerpo que se oxida, el potencial positivo del electrodo será:

$$\varepsilon = \frac{1{,}98 \times 10^{-4}}{n} T \log \frac{k \, (C_1)^{\nu_1}}{(C_2)^{\nu_2}}$$

4. Desprendimiento de oxígeno en el ánodo. — La disociación electrolítica del agua, de sí muy pequeña, tiene lugar según el esquema:

$$H_2O \rightleftarrows OH' + H^{\cdot}$$

y, aunque los iones OH′ a su vez pueden ionizarse nuevamente por la reacción:

$$OH' \rightleftarrows H^{\cdot} + O'',$$

la concentración de los iones O″ es tan pequeña, que no puede desempeñar un papel considerable en la electrólisis. Por lo tanto, el oxígeno desprendido en el ánodo tiene un origen secundario y pro-

viene de la reacción de los iones descargados con el agua o consigo mismos, como, por ejemplo,

$$2\ OH = H_2O + O$$

$$SO_4 + H_2O = H_2SO_4 + O$$

En ambos casos, el oxígeno atómico formado antes de desprenderse, ha de pasar al estado molecular. Esta transformación se realiza por intermedio de diferentes combinaciones con el metal que constituye el electrodo, y de su mayor o menor rapidez depende la concentración que alcance el oxígeno atómico en el mismo y, por tanto, el potencial que se establece en el ánodo. Así se explican las diferencias que presenta la tensión de descomposición del oxígeno según el metal que se emplee como ánodo, lo que hemos llamado *sobretensiones de descarga* del oxígeno. Se supone que los átomos de este elemento se combinan con el metal del electrodo formando ciertos peróxidos, u *óxidos primarios*, inestables, que se descomponen rápidamente en óxidos inferiores y oxígeno molecular.

5. Factores de que depende el poder oxidante anódico. — La oxidación electroquímica ofrece sobre los procedimientos puramente químicos, la ventaja de la facilidad con que puede regularse el poder oxidante, de manera que se obtenga un producto determinado de la serie de cuerpos que, en general, pueden producirse por oxidación. Es imposible dar reglas generales sobre las condiciones en que debe realizarse la electrólisis; en cada caso hay que buscar las circunstancias más favorables.

El material que forma el ánodo tiene una influencia decisiva. En general, el platino brillante y el iridio producen oxidaciones muy enérgicas. De la expresión (1) se deduce que el potencial de oxidación será tanto más elevado cuanto menor sea la concentración de los iones OH' y, efectivamente, las oxidaciones muy profundas sólo pueden realizarse, en general, con disoluciones ácidas. Asimismo, la temperatura es favorable en muchos casos; sin embargo, hay que tener en cuenta que la estabilidad de los cuerpos peroxidados disminuye tanto al crecer la temperatura, que en muchos casos sólo es posible obtenerlos operando a temperaturas muy bajas.

El rendimiento de una oxidación crece, casi siempre, con la densidad de corriente en el ánodo hasta cierto límite, después del

cual puede disminuir. La densidad de corriente eleva el potencial del ánodo y, por tanto, facilita la oxidación; sin embargo, cuando aquélla es muy grande, el empobrecimiento del cuerpo reductor cerca del ánodo puede ser tal, que su concentración no alcance a saturar todo el oxígeno separado por la corriente, en tal caso el rendimiento de la oxidación ha de disminuir.

La adición de ciertos cuerpos al electrólito puede elevar considerablemente el rendimiento. Un ejemplo de esta influencia está en la adición de pequeñas cantidades de sulfato de cerio, $Ce(SO_4)_2$, cuerpo enérgicamente oxidante, que es capaz de oxidar rápidamente a muchas substancias orgánicas, transformándose en sulfato del cerio trivalente; éste es oxidado fácilmente en el ánodo, regenerando el sulfato cérico. Por tanto, este cuerpo desempeña el papel de un transportador de oxígeno.

Una influencia muy notable en el rendimiento de la oxidación es la que ejerce la presencia de los iones fluor en la mayor parte de los casos. Su acción no ha recibido hasta ahora explicación satisfactoria. El cloro tiene una influencia análoga, si bien mucho menos enérgica.

6. Ejemplos inorgánicos de oxidación electroquímica.— Hemos dicho ya que cuando se electroliza una disolución de ácido sulfúrico diluída empleando como ánodo una lámina de plomo, este metal se recubre de una capa de sulfato insoluble, que origina su pasividad y un aumento de potencial que permite la formación de los iones $Pb^{····}$ del plomo tetravalente. Siendo diluído el ácido sulfúrico, los iones OH' ocasionan la separación del peróxido de plomo, PbO_2. Por el contrario, si se emplea como electrólito ácido sulfúrico concentrado, la concentración de los iones OH' es demasiado pequeña para provocar la hidrólisis y, entonces, los iones $Pb^{····}$ se unen con los SO_4'' para formar el sulfato tetraplúmbico, $Pb(SO_4)_2$, cuerpo insoluble que se separa algo lejos del electrodo y se deposita en el fondo de la cuba electrolítica. Para impedir que el sulfato tetraplúmbico sea reducido en el cátodo, es preciso separar a éste del compartimiento anódico por un diafragma poroso. Como cátodo se utiliza un tubo de plomo arrollado en hélice por el cual circula una corriente de agua que enfría el electrólito. Esta refrigeración es indispensable, porque la resistencia eléctrica del ácido sulfúrico concentrado es muy grande y, con la densidad de corriente anódica elevada que es preciso emplear, se produce

un desprendimiento de calor que calentaría rápidamente el electrólito y provocaría la hidrólisis del sulfato tetraplúmbico. Este cuerpo, que es un oxidante enérgico, no ha recibido, hasta ahora, aplicaciones industriales.

Lo mismo podríamos decir del *sulfato cobáltico*, $Co_2(SO_4)_3$, 18 H_2O, que se obtiene electrolizando con ánodo de platino una disolución de sulfato de cobalto en presencia de ácido sulfúrico concentrado.

En la industria de las materias orgánicas se emplean grandes cantidades de *ácido crómico* como oxidante. Después de la oxidación, este cuerpo se halla transformado en sulfato de cromo, puesto que se opera siempre en presencia de un exceso de ácido sulfúrico, según la reacción:

$$2\ H_2CrO_4 + 3\ H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 5\ H_2O + 3\ O$$

Como ya hemos dicho al principio de este capítulo, es posible oxidar las sales crómicas electrolíticamente, hasta regenerar el ácido crómico, por una reacción inversa de la anterior. Esta oxidación, que ha adquirido mucha importancia industrial, debe realizarse en disolución sulfúrica, empleando como ánodo una lámina de plomo, porque el rendimiento obtenido con este metal es mucho mejor que el que se obtendría con platino, que apenas oxida las sales crómicas. Cuando se requiere un rendimiento elevado es preciso emplear un diafragma que evite la reducción del ácido crómico en el cátodo; sin embargo, como esta reducción se verifica difícilmente, es posible prescindir del diafragma, sacrificando algo de energía eléctrica.

La transformación electrolítica del manganato potásico en *permanganato*, ha adquirido recientemente una gran importancia técnica, puesto que la transformación puramente química, que se realizaba antiguamente con una corriente de anhídrido carbónico, tiene la desventaja de precipitar la tercera parte del manganato bajo la forma de bióxido de manganeso:

$$3\ K_2MnO_4 + 2\ CO_2 = 2\ KMnO_4 + MnO_2 + 2\ K_2CO_3$$

El manganato se prepara, en ambos casos, fundiendo bióxido de manganeso con potasa cáustica en presencia del aire para que se verifique la reacción:

$$MnO_2 + 2\ KOH + O = K_2MnO_4 + H_2O$$

y por levigación de la masa se obtiene una disolución verde de manganato potásico. Esta lejía se somete a la electrólisis en cubas provistas de un diafragma de cemento y electrodos de hierro o de níquel. La reacción es la siguiente:

$$2\ MnO_4'' + O + H_2O = 2\ MnO_4' + 2\ OH'$$

y del electrólito se separa el permanganato potásico, en parte espontáneamente y, en parte, después de una concentración. La lejía alcalina resultante se emplea para atacar nuevas cantidades de pirolusita.

De una manera análoga se transforma industrialmente el ferrocianuro potásico en *ferricianuro* o *prusiato rojo*. La reacción electrolítica:

$$2\ K_4Fe\ (CN)_6 + O + H_2O = 2\ K_3Fe\ (CN)_6 + 2\ KOH$$

no introduce en la disolución ningún cuerpo difícil de separar, como tiene lugar cuando se oxida el ferrocianuro con cloro:

$$2\ K_4Fe\ (CN)_6 + Cl_2 = 2\ K_3Fe(CN)_6 + 2\ KCl$$

en cuya reacción se produce cloruro potásico que impurifica el ferrocianuro.

El agua oxigenada, debido a su poder reductor, es destruída rápidamente en el ánodo: de aquí, la imposibilidad de prepararla directamente por oxidación anódica. Sólo con disoluciones concentradas de hidróxido potásico y, sobre todo, en presencia de una gran cantidad de fluoruro potásico (1), puede demostrarse la formación de pequeñísimas cantidades de agua oxigenada. En cambio, alguno de sus derivados pueden ser preparados cómodamente por electrólisis, con rendimientos muy favorables. De entre estos derivados citaremos los *ácidos persulfúrico y monopersulfúrico*, los *persulfatos, perfosfatos, monoperfosfatos y percarbonatos.*

El ácido persulfúrico, $H_2S_2O_8$, se obtiene cuando se electroliza una disolución concentrada de ácido sulfúrico (densidad de 1,25

(1) A. Rius; Helvetica Chimica Acta; **3**, 355, (1920). A. Rius; Revista de la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de Madrid, **18**, año 1919.



a 1,70) empleando un ánodo de platino, con una densidad de corriente elevada (0,5 a 1 amperio por cm.²). Para evitar la reducción del ácido persulfúrico en el cátodo, es indispensable el empleo de diafragma. La teoría iónica explica la formación del ácido persulfúrico por la descarga de los iones HSO_4', abundantes en las disoluciones concentradas de ácido sulfúrico y su condensación posterior:

$$2\ HSO_4' + 2 \oplus = H_2S_2O_8$$

Esta teoría puede sustituirse ventajosamente suponiendo que el ácido sulfúrico en el ánodo sufre una deshidratación, transformándose en el pirosulfúrico, cuerpo fácil de oxidar por la acción del oxígeno anódico:

$$2\ H_2SO_4 = H_2S_2O_7 + H_2O$$
$$H_2S_2O_7 + O = H_2S_2O_8$$

El ácido persulfúrico es un derivado del agua oxigenada por sustitución de los dos átomos de hidrógeno de ésta por el radical HSO_3. Cuando la sustitución tiene lugar sobre un solo átomo de hidrógeno, se obtiene el ácido monopersulfúrico, H_2SO_5, llamado también ácido de Caro, y cuya constitución ha de ser HO_2SO_3H. Este cuerpo se forma siempre junto al ácido persulfúrico, cuando se electroliza una disolución de ácido sulfúrico. Su formación puede ser electroquímica, por oxidación del $H_2S_2O_8$:

$$H_2S_2O_8 + O + H_2O = 2\ H_2SO_5$$

o puramente química, por hidrólisis del mismo ácido:

$$H_2S_2O_8 + H_2O = H_2SO_4 + H_2SO_5$$

reacción que tiene lugar rápidamente en presencia de ácido sulfúrico concentrado, sin la intervención de la corriente eléctrica.

El ácido de Caro, especialmente en caliente, sufre una nueva hidrólisis, transformándose en agua oxigenada y ácido sulfúrico:

$$H_2SO_5 + H_2O = H_2O_2 + H_2SO_4$$

Esta reacción es muy interesante bajo el punto de vista industrial porque sirve de base para la *obtención del agua oxigenada* por un



procedimiento que, en pocos años, ha conseguido sustituir casi por completo el antiguo procedimiento en el que se partía de los peróxidos de bario o de sodio. La electrólisis del ácido sulfúrico concentrado da una mezcla de los ácidos $H_2S_2O_8$ y H_2SO_5 que, en caliente, se transforma rápidamente en H_2O_2 y H_2SO_4. La mezcla de estos dos cuerpos se somete a una destilación en el vacío para separar el agua oxigenada muy pura y concentrada. El residuo, constituído por ácido sulfúrico, se somete a una nueva electrólisis. Como el rendimiento de la oxidación electrolítica del ácido sulfúrico no es muy elevado, se prefiere, en muchos casos, preparar el persulfato potásico, del cual se obtiene el agua oxigenada tratándolo en caliente con ácido sulfúrico. El residuo de la destilación está constituído por bisulfato potásico, cuya electrólisis permite obtener nuevamente y con grandes rendimientos el persulfato correspondiente. Este cuerpo es muy poco soluble, de manera que se deposita en el fondo de la cuba electrolítica a medida que se forma y no es de temer una reducción considerable en el cátodo; por tanto, no es indispensable el empleo de un diafragma.

El persulfato amónico puede también ser preparado muy sencillamente por la electrólisis de una disolución concentrada de sulfato de amonio con ánodo de platino y diafragma. La sal sódica, mucho más soluble que la de potasio y la de amonio, es por esta causa más difícil de preparar en el estado de pureza. Los persulfatos son estables, especialmente los de potasio y de amonio, y han encontrado muchas aplicaciones como oxidantes enérgicos.

El *perfosfato de potasio*, $K_4P_2O_8$ (1), puede obtenerse electrolizando una disolución que contiene por cada 100 cc., 30 grs. de fosfato monopotásico, KH_2PO_4, 20 grs. de hidróxido de potasio, 12 gramos de fluoruro y 0,035 grs. de cromato de la misma base. Como ánodo se emplea el platino, con una densidad de 0,02 a 0,03 amperios por $cm.^2$. El producto de la electrólisis se concentra en baño de María y el perfosfato se separa por cristalización. Durante la electrólisis se forma siempre el monoperfosfato, derivado del ácido monoperfosfórico, H_3PO_5, que no puede aislarse porque, a semejanza de los monopersulfatos, es muy inestable, descomponiéndose rápidamente en ortofosfato y oxígeno.

Cuando se electroliza a muy baja temperatura una disolución de carbonato potásico se separa una sal azulada que corresponde

(1) F. Fichter y A. Rius; Helvetica Chimica Acta, **2**, 2 (1919).

a la fórmula $K_2C_2O_6$, llamada percarbonato potásico y que ha recibido algunas aplicaciones como oxidante.

7. Oxidación electrolítica de los compuestos orgánicos. — La oxidación electrolítica en la Química orgánica no ha recibido hasta hoy aplicaciones de importancia. Si bien es verdad que todas las oxidaciones puramente químicas pueden ser realizadas por el ánodo, los procedimientos electroquímicos tienen la desventaja en este caso de que no sólo el rendimiento eléctrico es muy pequeño, sino que también lo es el rendimiento en substancia. En efecto, en la oxidación electroquímica de los compuestos orgánicos se obtienen inevitablemente una infinidad de productos que representan grados muy distintos de oxidación y de la mezcla obtenida es difícil, en la mayoría de los casos, separar los cuerpos que pueden ser aprovechados. Esto conduce, por tanto, a una pérdida considerable de tiempo y de substancia.

En general, puede afirmarse que los primeros productos de la oxidación electrolítica son más fácilmente oxidables que el cuerpo fundamental; de aquí que después de la primera oxidación sea imposible evitar la oxidación posterior de los productos formados y, por tanto, que se obtenga una escala muy complicada de cuerpos oxidados. Así, por ejemplo, en la oxidación de substancias que poseen el núcleo bencénico se forman fenoles y éstos se oxidan con mucha facilidad con apertura de la cadena exagonal, obteniéndose una serie complicadísima de cuerpos de la serie grasa, al lado de los productos cuyo núcleo no ha sido atacado.

Un caso interesante, desde el punto de vista científico, es la reacción de H. Kolbe, que permite obtener hidrocarburos en el ánodo a expensas de las sales de los ácidos orgánicos. Así, por ejemplo, cuando se electroliza una disolución bastante concentrada de acetato potásico se obtiene etano en grandes cantidades. Según la teoría iónica, los iones $CH_3 - COO'$ son descargados en el ánodo y luego reaccionan consigo mismos dando etano y anhídrido carbónico.

$$2\,CH_3 - COO' + 2 \oplus = CH_3 - CH_3 + 2\,CO_2$$

Pero esta reacción puede explicarse mejor suponiendo que en una primera fase el acetato es oxidado de una manera análoga a la que hemos visto para los sulfatos, fosfatos y carbonatos, formándose el ácido peracético, cuerpo muy inestable, que se descompone

inmediatamente. La reacción tendría lugar en las dos fases siguientes:

$$\text{I} \qquad 2\,CH_3-COOH + O = H_2O + \underset{\text{ácido peracético}}{(CH_3-CO)_2O_2}$$

$$\text{II} \qquad (CH_3-CO)_2O_2 = 2\,CO_2 + \underset{\text{etano}}{CH_3-CH_3}$$

Esta segunda fase va acompañada de otra que conduce al acetato de metilo:

$$(CH_3-CO)_2O_2 = \underset{\text{acetato de metilo}}{CH_3-COOCH_3} + CO_2$$

cuerpo que se forma siempre junto con el etano.

Operando en determinadas condiciones aparece el alcohol metílico, cuya formación puede atribuirse a otro ácido más oxigenado, el ácido monoperacético, CH_3-CO-O_2H:

$$CH_3-CO-O_2H = CH_3OH + CO_2$$

Igualmente interesante es la aparición de hidrógeno en la electrólisis del alcohol metílico en disolución fuertemente alcalina, pues se da el caso paradógico de que se desprende hidrógeno en el ánodo. Electrolizando en condiciones bastante parecidas el alcohol etílico, se obtiene en el ánodo una mezcla de hidrógeno y metano. Por este procedimiento se ha obtenido por primera vez el metano electrolíticamente (1).

Ejercicios prácticos. — *Preparación del ácido crómico.* — Como electrólito se empleará una disolución que contenga por litro 150 centímetros cúbicos de ácido sulfúrico concentrado, y 130 grs. de alumbre de cromo. Si no se dispone de este cuerpo puede prepararse el electrólito disolviendo en un litro de agua 285 grs. de ácido sulfúrico concentrado y 38 grs. de bicromato potásico, calentando y haciendo pasar una corriente de anhídrido sulfuroso hasta la reducción total del bicromato; la disolución que resulta se hierve hasta que desaparezca el olor del ácido sulfuroso y se repone el agua evaporada. Con esta disolución se llena la cuba electrolí-

(1) Erich Müller y A. Rius; Zeitsch. f. Elektrochemie **24**, 54 (1921); Anales de la Sociedad Española de Física y Química, **19**, 201 (1921).



tica formada por un recipiente de vidrio de paredes delgadas de unos 1000 cc. de capacidad y un vaso poroso de porcelana mucho menor que se colocará dentro del mismo y ha de actuar de compartimiento catódico. El cátodo estará formado por una lámina de plomo arrollada de unos 50 cm.² de superficie. El ánodo se coloca alrededor del vaso poroso y está formado por una placa de plomo agujereada de 10 por 30 cm. En el circuito se intercalará un culombímetro, una resistencia y un amperímetro. Durante la electrólisis se mantiene el electrólito a la temperatura de 60° y se hace pasar una corriente de 3 amperios. Cada media hora se toma 1 cc. del líquido anódico se vierte en una disolución de ioduro potásico al 10 por 100 y se acidula con ácido clorhídrico. La titulación del iodo puesto en libertad, que puede hacerse cómodamente con una disolución valorada de hiposulfito, permite calcular el rendimiento en las diferentes fases de la oxidación. Cuando sea ya muy pequeño por haberse transformado la mayor parte de la sal de cromo en ácido crómico, se suspende la electrólisis y se concentra el líquido anódico hasta que por enfriamiento pueda cristalizar una gran parte de bicromato potásico.

Preparación del persulfato potásico. — En un recipiente de vidrio de unos 300 cc. de capacidad, sumergido en otro mayor lleno de agua fría, se coloca una disolución saturada de bisulfato potásico en ácido sulfúrico al 40 por 100 (densidad = 1,3). El ánodo está formado por una lámina de platino 15 cm.² dispuesta entre dos redecillas de cobre o de níquel que actúan de cátodo. Se electroliza con una corriente de 2,5 amperios. Al poco tiempo de cerrado el circuito, aparece el persulfato potásico, cuerpo poco soluble, que se deposita en el fondo del vaso.

Preparación del perfosfato potásico. — Hemos indicado ya el electrólito y la densidad de corriente anódica que deben emplearse. Si se dispone de una cápsula grande de platino será muy cómodo emplearla como ánodo, para lo cual se dispone sobre un soporte de plomo unido al polo positivo del generador. Como cátodo se utilizará un alambre de platino. Se electroliza hasta que 1 cc. del electrólito vertido en una disolución al 10 por 100 de ioduro potásico, acidulada con ácido sulfúrico doble normal, ponga en libertad una cantidad de iodo equivalente a 17 - 19 cc. de hiposulfito sódico 0,1 normal. Hay que tener en cuenta que la reacción del perfosfato con el ioduro potásico no es completa hasta pasadas seis horas. Si se prefiere, puede hacerse la titulación con sulfato ferroso

y permanganato potásico, o bien, puede prescindirse de ella calculando el número de amperios-hora necesarios para la cantidad de fosfato electrolizado en el supuesto de que el rendimiento sea del 40 por 100, con lo cual se emplearán un número exagerado de culombios que no perjudican el buen éxito de la operación. Seguidamente se evapora el electrólito en el baño de maría, se separan los primeros cristales formados, que son muy impuros y se recogen los que se formen después para secarlos sobre una placa de bizcocho de porcelana y, finalmente, en el desecador de ácido sulfúrico.

CAPÍTULO XIII

ELECTRÓLISIS DE LOS CLORUROS ALCALINOS

Obtención de hidróxidos alcalinos y de cloro

1. Importancia industrial de la electrólisis del cloruro sódico.— El cloruro sódico, o sal común, es una de las primeras materias más importantes para la industria química, en este concepto puede colocarse al lado del carbón, piritas, piedra caliza, etc. Entre la infinidad de cuerpos en cuya preparación interviene directamente la sal común, tienen mucho interés el cloro, hipoclorito, clorato y perclorato sódicos, sosa cáustica, carbonato de sosa y el sodio metálico, todos los cuales pueden ser obtenidos ventajosamente por electrólisis del cloruro sódico. Esta operación constituye, pues, un capítulo de la gran industria química.

Recordemos que el cloro forma los ácidos oxigenados siguientes:

$HClO$	ácido	hipocloroso,
$HClO_2$	»	cloroso,
$HClO_3$	»	clórico,
$HClO_4$	»	perclórico.

Si alguno de ellos no es conocido en el estado libre, sus sales han sido preparadas y están bien estudiadas. Especialmente interesantes son los hipocloritos, empleados como decolorantes y desinfectantes, los cloratos, que encuentran un buen mercado en la pirotecnia y en la fabricación de pólvoras, y los percloratos, que se emplean en cantidades considerables en la fabricación de explosivos. Los cloritos son inestables y por lo mismo, poco utilizados.

2. Acción de los halógenos sobre los hidróxidos alcalinos. — Cualitativamente el cloro, el bromo y el iodo reaccionan de la misma manera sobre cualquier hidróxido alcalino. Cuantitativamente puede haber diferencias notables que, cuando consideremos conveniente, explicaremos. Mientras tanto, nos referiremos al caso de mayor importancia constituído por la reacción entre el cloro y la sosa cáustica.

El fluor, como es sabido, se conduce de una manera muy distinta de los demás halógenos. Cuando se halla en presencia del agua se apodera rápidamente de la carga negativa de los iones OH′ y pone oxígeno fuertemente ozonizado en libertad:

$$F_2 + 2\,HO' = H_2O + 2\,F' + O \qquad (1)$$

El cloro apenas reacciona con el agua; la reacción:

$$Cl_2 + OH' \rightarrow Cl' + HClO \qquad (2)$$

o su equivalente, prescindiendo de los iones:

$$Cl_2 + H_2O \leftrightarrows HCl + HClO \qquad (3)$$

constituye un equilibrio químico que, en las condiciones normales se establece para una pequeñísima concentración del ácido hipocloroso. En una disolución alcalina, rica en iones OH′, la reacción (2) debe desplazarse de izquierda a derecha, no sólo porque aumenta la concentración de los cuerpos que reaccionan, sino también porque el ácido hipocloroso se ioniza en virtud de la reacción:

$$HClO + OH' \rightarrow H_2O + ClO' \qquad (4)$$

y desaparece a medida que se forma. En las disoluciones alcalinas la reacción final será, pues:

$$Cl_2 + 2\,OH' \rightarrow Cl' + ClO' + H_2O \qquad (5)$$

o su equivalente:

$$Cl_2 + 2\,NaOH \rightarrow NaCl + NaClO \qquad (6)$$

Por tanto, el producto primero de la reacción del cloro sobre un hidróxido alcalino será una mezcla equimolecular de cloruro y de hipoclorito.

Este último cuerpo tiende a transformarse en otro más estable, el clorato, con arreglo a la ecuación:

$$2\ HClO + ClO' \rightarrow ClO_3' + 2\ Cl' + 2\ H^{\cdot} \qquad (7)$$

o sea:

$$2\ HClO + NaClO \rightarrow HClO_3 + NaCl + HCl \qquad (8)$$

de manera que, la reacción final será:

$$3\ Cl_2 + 6\ NaOH = 5\ NaCl + NaClO_3 + 3\ H_2O \qquad (9)$$

De la ecuación (7) se deduce fácilmente que la transformación del hipoclorito en clorato será tanto más rápida, cuanto mayor sea la concentración del ácido hipocloroso libre. Como al reaccionar el cloro con el hidróxido sódico estos cuerpos desaparecen en cantidades equivalentes, la concentración del ácido hipocloroso irá creciendo a medida que progrese la saturación, hasta que la velocidad de la reacción (7) sea tan grande que permita la transformación total del hipoclorito en clorato. Por lo tanto, haciendo actuar un exceso de cloro sobre una lejía alcalina, se obtiene, como producto final, una mezcla de cinco moléculas de cloruro y una de clorato.

Otro factor que influye en la velocidad de la reacción (7) es la temperatura, de tal modo que en caliente se forma siempre el clorato en lugar del hipoclorito.

Examinando la ecuación (3), se ve fácilmente que, al aumentar la concentración del ácido clorhídrico, debe verificarse de derecha a izquierda. Efectivamente, cuando se acidula una disolución de un hipoclorito, se obtiene abundante desprendimiento de cloro:

$$HClO + HCl \rightarrow H_2O + Cl_2. \qquad (10)$$

De una manera análoga se comportan los cloratos. La reacción, considerada desde el punto de vista puramente químico, será:

$$6\ HCl + NaClO_3 \rightarrow NaCl + 3\ H_2O + 3\ Cl_2 \qquad (11)$$

o, con arreglo a la teoría de los iones:

$$6\ H^{\cdot} + ClO_3' \rightarrow 5\ Cl' + 3\ Cl_2 + 3\ H_2O. \qquad (12)$$

La descomposición de los hipocloritos en oxígeno y cloruro:

$$2\ NaClO \rightarrow O_2 + 2\ NaCl + 3\ H_2O \qquad (13)$$

es más exotérmica que la (10), pero, en las condiciones normales, se verifica muy lentamente. Sin embargo, hay que tener en cuenta que está fuertemente catalizada por los óxidos de hierro, níquel, cobre y, especialmente, por el de cobalto, hasta el punto de que el empleo de estos metales como electrodos o recipientes puede ocasionar la rápida descomposición de los hipocloritos.

Cuando se electroliza con electrodos insolubles una disolución de cloruro sódico, en los primeros momentos, se desprende cloro en el ánodo y en el cátodo se forma sosa cáustica. Si no se adopta una disposición que impida la mezcla de estos dos cuerpos, deben producirse las reacciones puramente químicas que acabamos de exponer, a las que, inmediatamente, se superpondrán las que resulten de la electrólisis del hipoclorito y del clorato. En estas condiciones, los productos de la electrólisis dependen de todos los factores que en ella intervienen, y, escogiéndolos acertadamente, es posible obtener los hipocloritos, los cloratos o los percloratos. Empezaremos por el caso más sencillo, que tiene lugar cuando los productos anódicos y catódicos no pueden mezclarse, y que conduce a la preparación electrolítica del cloro y de los hidróxidos alcalinos.

3. Obtención del hidróxido alcalino y del cloro. Consideraciones económicas. — En la electrólisis del cloruro sódico se produce una mólecula de cloro por cada molécula de sosa cáustica. Por tanto, para que el procedimiento electrolítico pudiese sustituir completamente al procedimiento antiguo, fundado en la caustificación del carbonato sódico con el hidróxido cálcico, sería preciso que el consumo de sosa cáustica y de cloro estuviese en la misma proporción en que se producen electrolíticamente. Desde que se implantó la fabricación electrolítica del hidróxido sódico, el precio del cloro ha descendido considerablemente y se han encontrado numerosísimas aplicaciones para este cuerpo; sin embargo, su consumo sería insuficiente si toda la producción de los hidróxidos alcalinos derivase del procedimiento electrolítico. Por tanto, el desarrollo que, en lo sucesivo, adquiera esta industria dependerá principalmente de las condiciones en que se halle el mercado del cloro.

Siendo mayor el peso equivalente de la potasa cáustica que el del hidróxido sódico, y muy análogas las condiciones en que se realiza la electrólisis de los cloruros sódico y potásico, con la misma can tidad de energía eléctrica puede obtenerse mayor cantidad de potasa cáustica que de sosa. Si a esto añadimos el mayor precio de

los compuestos potásicos, se comprenderá fácilmente que el desarrollo de la electrólisis de los cloruros alcalinos haya empezado y haya adquirido mayor importancia para el de potasio.

La industria electroquímica del cloro y de los hidróxidos alcalinos está supeditada, no sólo a la necesidad de disponer de energía eléctrica barata, sino también al precio a que resulte el carbón y la sal. En efecto, de las cubas electrolíticas sale una lejía diluída de hidróxido que, generalmente, contiene una notable cantidad de cloruro; de aquí la necesidad de concentrar estas lejías mediante el calor y, por tanto, de consumir cantidades considerables de carbón.

4. Primeras materias y electrodos. — El cloruro sódico que se destine a la electrólisis debe ser muy puro. Son muy perjudiciales los sulfatos, porque ocasionan un desprendimiento abundante de oxígeno en el ánodo, lo que produce la rápida destrucción del mismo, si es de carbón, pues, como ya dijimos anteriormente, el ataque de un ánodo de esta clase es proporcional a la cantidad de oxígeno que se desprende con el cloro. Los sulfatos se eliminan, después de disolver el cloruro en agua, precipitándolos con cloruro bárico. También debe evitarse la presencia de sales de calcio y de magnesio, porque dan lugar a la formación de sus hidróxidos insolubles que impurifican el producto obtenido. Se separan alcalinizando con sosa o potasa cáustica. El cloruro potásico se obtiene de la carnalita y debe ser lo más exento posible de sodio.

De los electrodos hemos hablado ya en el capítulo anterior. Actualmente se emplean mucho los de óxido de hierro que, además de ser muy resistentes, permiten obtener un cloro exento de anhídrido carbónico, cosa que no puede conseguirse ni con los electrodos de grafito.

Una gran parte del cloro electrolítico se destina a la fabricación del cloruro de cal y de disoluciones concentradas de hipoclorito sódico. Otra parte circula en el comercio comprimido y liquidado en recipientes de hierro, metal que no es atacado a la temperatura ordinaria por el cloro perfectamente seco.

En el compartimiento catódico se desprende hidrógeno que se recoge y se utiliza para la soldadura autógena, globos aerostáticos, fabricación sintética del amoníaco, endurecimiento catalítico de las grasas líquidas, etc.

La disolución de sosa o potasa cáustica que se produce en el

cátodo se concentra por evaporación en aparatos de múltiple efecto hasta que contiene el 50 por 100 de hidróxido, a cuya concentración, los cloruros alcalinos son casi insolubles y se separan. La lejía decantada y filtrada se evapora a fuego directo hasta fusión ígnea en calderas semiesféricas de hierro.

5. Clasificación de los procedimientos para evitar la mezcla de los productos anódicos y catódicos. — La obtención de cloro en el ánodo sólo es posible cuando la concentración de los iones OH′ en el compartimiento anódico es muy pequeña, pues, en caso contrario, se formarían los hipocloritos. Por otra parte, el cloro formado en el ánodo es muy puro, porque la descarga de los iones Cl′ necesita un potencial muy inferior a la de los demás iones que puedan existir en el electrólito. Sólo se desprenden cantidades apreciables de oxígeno cuando existen los iones SO_4'', pues la acumulación de éstos ocasiona la acidez del líquido que rodea al ánodo y ésta facilita el desprendimiento de oxígeno.

Para mantener el anólito exento de iones OH′ durante algún tiempo, no basta un diafragma que impida la difusión de la sosa cáustica formada en el cátodo por descarga de los iones Na˙ y su posterior reacción con el agua, puesto que los iones OH′ son transportados hacia el ánodo por la misma corriente. El empleo de un simple diafragma sólo puede dar resultados satisfactorios cuando el rendimiento de la corriente en el ánodo tenga poca importancia, o cuando la concentración del hidróxido sódico en el católito no llegue a ser muy grande con respecto a la del cloruro; en este caso el transporte de la corriente lo realizan de preferencia los iones más abundantes, Na˙ y Cl′, y la cantidad de iones OH′ transportados hacia el ánodo es poco importante.

La separación de los productos anódicos y catódicos se realiza por uno de los tres procedimientos siguientes:

1.º Por medio de un diafragma poroso.

2.º Por el procedimiento de las campanas, en el cual, una disposición adecuada de los electrodos, evita que los gases en ellos desprendidos agiten el electrólito y lo mezclen, y además, una circulación del líquido en dirección contraria a la de los iones OH′, impide que éstos lleguen al ánodo.

3.º Evitando que se forme hidróxido en el cátodo, para lo cual éste se halla formado por mercurio; el sodio depositado, en vez de reaccionar con el agua del electrólito, se disuelve en el mercurio

y la aleación formada es descompuesta con agua fuera de la cuba electrolítica.

6. Procedimientos con diafragma y líquido en reposo. — La mayor parte de los procedimientos ensayados de este tipo han fracasado. El llamado de *Griesheim Elektron* ha llegado a adquirir importancia y es el que se emplea en la única fábrica de sosa electrolítica que en la actualidad existe en España, en Flix (Provincia de Tarragona).

El aparato (fig. 16) consiste en una cuba de palastro, rodeada de una envoltura, B, formada por una masa de tierra de infusorios, cuyo objeto consiste en impedir la pérdida de calor por radiación. Por el tubo R circula una corriente de vapor. La cuba está unida al polo negativo del generador eléctrico y funciona de cátodo. El electrólito, constituído por una disolución saturada de cloruro sódico, o potásico, se introduce por el embudo E y se vacía por D, cuando la concentración del hidróxido alcanza 65 grs. de KOH ó 40 - 50 grs. de NaOH por litro. Cada una de estas cubas contiene dos series de compartimientos anódicos, C, formado por una armazón de hierro en L recubierto de cemento para evitar el ataque por el cloro, que sostiene los diafragmas. Estos constituyen las paredes de los compartimientos anódicos y están formados por placas de cemento que se preparan con una mezcla de este cuerpo con agua y sal; después del fraguado y endurecimiento se lavan y, al ser disuelta la sal, queda una masa porosa de cemento que constituye un diafragma duradero y eficaz. Cada compartimiento anódico está cerrado por una placa de cemento a través del cual penetran en el electrólito los ánodos de óxido de hierro o de carbón; el cloro sale por los tubos F. En el interior de cada compartimiento anódico se disponen unos recipientes de gres, agujereados, que se llenan de sal sólida, con objeto de mantener saturado el anólito.

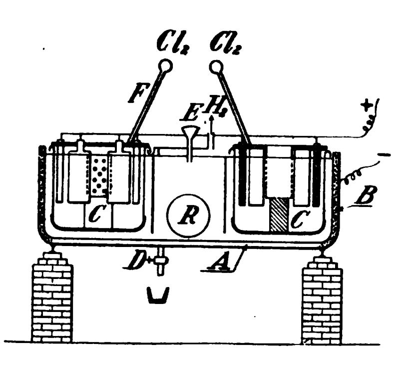


Fig. 16

Cada uno de estos aparatos consume unos 3,65 voltios y, de ellos, se agrupan en serie tantos como sean necesarios para trabajar con una tensión total de 110 voltios. La intensidad es de unos 3000 amperios. El funcionamiento del aparato es discontinuo; cada tres días se vacía el compartimiento catódico y se llena con una nueva disolución saturada de cloruro.

El rendimiento, tanto en cloro como en hidróxido, de los aparatos de este tipo dista mucho de ser cuantitativo. En efecto, desde el momento en que aparece el hidróxido en el compartimiento negativo, los iones OH′ de aquél toman parte en la electrólisis y son transportados hacia el compartimiento anódico. Por tanto, una parte del hidróxido formado en el cátodo, independientemente de la difusión natural que pueda establecerse a través del diafragma, desaparece por el transporte de los iones. La pérdida de álcali en el compartimiento catódico será tanto mayor cuanto mayor sea la parte de la corriente transportada por los iones OH′, en comparación con la que transportan los iones cloro, y como es evidente que la corriente será transportada por el cloruro y el hidróxido proporcionalmente a la conductividad que cada uno de estos cuerpos ocasione en el electrólito, y por consiguiente, a sus concentraciones, resulta forzosamente que a medida que progresa la electrólisis, es decir, a medida que aumenta la concentración del álcali formado, ha de disminuir el rendimiento. De aquí, la necesidad de interrumpir la electrólisis y separar el católito cuando la concentración de éste en hidróxido es, todavía, relativamente pequeña. La pérdida de rendimiento en cloro debe ser doble que la del álcali, porque cada ión OH′ que penetra en el compartimiento anódico satura una molécula de cloro según la reacción conocida:

$$Cl_2 + OH' = HClO + Cl'$$

que primero da lugar a la formación de hipoclorito, y luego a la de clorato. La acumulación de estos ácidos oxigenados en el ánodo origina un desprendimiento considerable de oxígeno y por tanto, cuando se emplean ánodos de carbón, a un cloro impurificado por cantidades considerables de anhídrido carbónico, que puede llegar al 10 por 100.

7. Procedimientos con diafragma y líquido circulante. — Se puede evitar que los iones OH′ penetren en el compartimiento anó-

dico si el electrólito circula de éste al catódico a través de un diafragma, con una velocidad igual o mayor a la que poseen dichos iones en sentido contrario. El diafragma, en un aparato construído según este principio, deberá ser suficientemente poroso para permitir la circulación del electrólito. De aquí la imposibilidad de emplear como a tal las placas relativamente gruesas de cemento que resisten durante mucho tiempo, y de sustituirlas por paredes delgadas de amianto o de otros materiales más caros y menos resistentes que el cemento. En cambio, se mejora el rendimiento y la pureza del cloro.

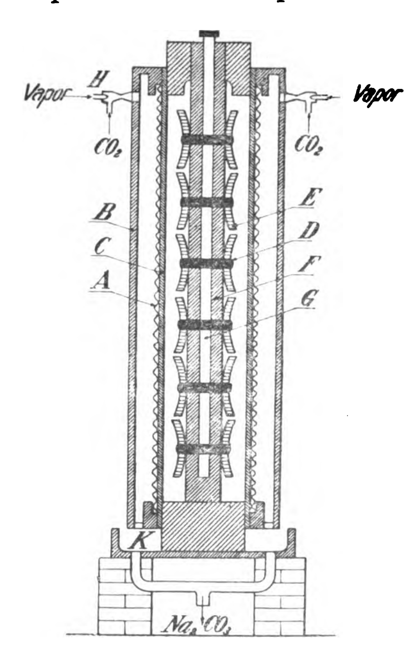
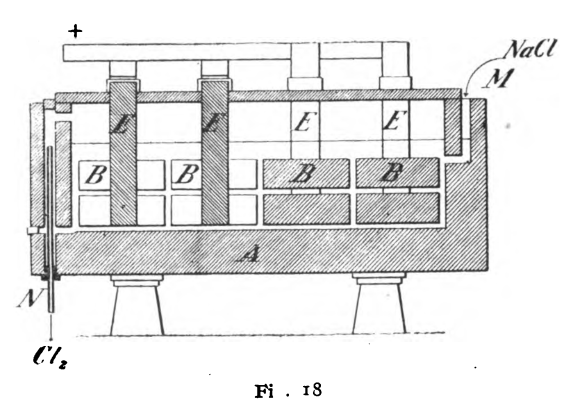


Fig. 17

Un procedimiento, hace tiempo conocido y muy empleado, es el de Hargreaves-Bird (fig. 17). El aparato consiste en una caja rectangular de hierro, *B*, forrada interiormente por ladrillos refractarios impregnados con alquitrán y dividida en tres compartimientos por dos paredes paralelas a las caras mayores de dicha caja. Estas paredes están formadas por el diafragma, *C*, de asbesto, cemento, creta y silicato sódico en forma de cartón de 3 a 4 mm. de espesor y una red *A* de cobre que actúa de cátodo. El ánodo está formado por trozos de carbón de retorta, *E*, sujetos mediante vástagos de grafito, *D*, a unos flejes de cobre, *G*, protegidos por un revestimiento de cemento, *F*, que impide su ataque por el cloro. El electrólito constituído por una disolución de cloruro sódico, entra en el compartimiento central anódico por la parte inferior, sale por la superior y pasa a otra cuba donde se satura nuevamente con cloruro sódico. Una parte del electrólito filtra a través del diafragma y al ponerse en contacto con la red catódica se carga de hidróxido sódico; para evitar que los iones OH′ de éste vuelvan

al compartimiento anódico se inyecta por *H* una corriente de vapor de agua y anhídrido carbónico; este último transforma la sosa cáustica en carbonato (eliminando casi por completo los iones OH′) que el vapor de agua condensado sobre el diafragma y el cátodo arrastra fuera del aparato. En *K* se recoge una disolución que contiene el 15 por 100 de carbonato sódico, más fácil de cristalizar, pero de un valor muy inferior al de la sosa cáustica que se obtiene con los demás procedimientos. En cambio, el rendimiento y la pureza del cloro son muy favorables, pues el primero alcanza el 92 por 100 de la corriente y el cloro tiene una pureza del 97 al 98 por 100. Esta ventaja y la sencillez con que se obtiene el carbonato



Fi . 18

sódico pueden compensar la diferencia entre el valor de éste y el de la sosa cáustica cuando el objeto principal de la electrólisis consista en la obtención de cloro o de hipoclorito de cal.

Aparte de la rápida deterioración que sufre el diafragma, el aparato de Hargreaves-Bird tiene el defecto de que la circulación del electrólito a través del diafragma es muy desigual, debido a que la presión en la parte inferior es mucho más grande que en la superior. Este inconveniente ha sido, en parte, remediado por Townsend, en el aparato que lleva su nombre, llenando el compartimiento catódico con aceite mineral, de punto de ebullición algo superior al del petróleo. El hidrógeno desprendido en el cátodo mantiene en agitación el aceite que emulsiona la lejía de sosa que se forma e impide, por tanto, que los iones OH′ de ésta penetren en el compartimiento anódico. En la figura 18 está representada

una sección longitudinal del aparato de Townsend y en la 19, otra sección perpendicular a la primera, en escala algo mayor. Está constituído por un marco de cemento *A* en forma de ⊔ cerrado por los diafragmas *C* de amianto e hidróxido férrico y los cátodos de hierro agujereado, *K*, aplicados inmediatamente junto a los diafragmas. Las cajas exteriores de palastro, *D*, contienen aceite mineral y están provistas de una abertura para la salida del hidrógeno y de un tubo, *L*, en forma de sifón por donde sale la lejía de sosa más densa que el aceite, y que, por tanto, se acumula en la parte inferior. Los ánodos están constituídos por un soporte, *E*, y unas placas, *B*, ambos de grafito Acheson. El electrólito entra en el compartimiento anódico por *M* y sale continuamente por *N*, junto con el cloro, para ser saturado nuevamente con cloruro. Uno de estos aparatos para 2000 a 2300 amperios, presenta las dimensiones 2,5 × 0,9 × 0,4 metros. La densidad de corriente en el ánodo llega a 15 amperios por decímetro cuadrado. La tensión en los bornes es de 4,3 a 4,7 voltios. Las lejías que salen por el tubo *L* contienen, aproximadamente, 15 por 100 de sosa cáustica y el 20 por 100 de cloruro sódico. El rendimiento de la corriente es del 93 por 100 y el cloro contiene el 2 por 100 de anhídrido carbónico. El procedimiento se emplea en grande escala, principalmente en los Estados Unidos.

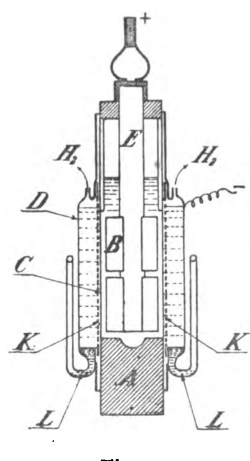


Fig. 19

Los diafragmas verticales han de ser forzosamente muy permeables porque la diferencia de presiones hidrostáticas que origina la filtración del electrólito no puede ser muy grande. De aquí, su pequeña duración y eficacia. El empleo de diafragmas filtrantes horizontales fué propuesto y llevado a la práctica, hace ya mucho tiempo, por Le Sueur, Carmichael y otros inventores. Un aparato de este tipo, notable por su sencillez y perfección, es el de J. Billiter, que hemos representado esquemáticamente en la figura 20. Consiste en una cuba rectangular de palastro, *B*, con las paredes laterales revestidas de cemento, *A*, y cerrada por una placa, *D*, de este mismo material. Los ánodos, *C*, son de grafito Acheson y

están dispuestos en la parte superior del electrólito, de manera que el cloro desprendido apenas lo agita. Un tubo, *K*, de gres, por el cual circula una corriente de vapor de agua, mantiene la temperatura elevada a que conviene operar. La disolución saturada de cloruro sódico entra por los tubos *L* doblados en la parte inferior para evitar la agitación del líquido. La comunicación con el polo negativo del generador se hace por intermedio de la caja de hierro, pero el verdadero cátodo lo constituye la red tupida de hierro, *M*, sobre la cual descansa el diafragma, formado por un cartón delgado de amianto y una papilla de sulfato de bario, obtenido por

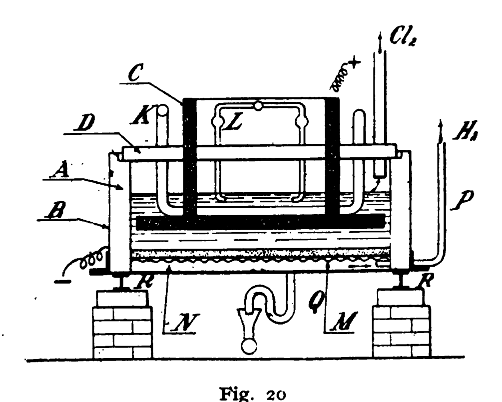


Fig. 20

precipitación, y hebras de amianto. El electrólito filtra a través de este diafragma, se carga de hidróxido al ponerse en contacto con el cátodo y cae en el compartimiento *N*, de tal modo que permanece muy poco tiempo junto al cátodo y, por consiguiente, se evita el transporte de los iones OH′ hacia el compartimiento anódico. El hidrógeno sale por el tubo *P* y la lejía alcalina por el sifón *Q*. La cuba electrolítica descansa sobre placas aislantes, *R*, que evitan cortos circuitos. El rendimiento de la corriente es del 93 al 95 por 100. La lejía alcalina contiene de 12 a 13 grs. de NaOH por 100 cc. Cada cuba consume de 2 a 3000 amperios. La elevada temperatura a que se opera permite ahorrar el voltaje; a 87° la tensión entre los bornes es de unos 3,6 voltios.

8. Procedimiento sin diafragma o de las campanas. — En los procedimientos en que el líquido circula a través del diafragma, la misión de éste consiste, principalmente, en evitar la mezcla mecánica del anólito y católito provocada por el desprendimiento de los gases en los electrodos. Si el líquido circula del compartimiento anódico hacia el catódico con velocidad suficiente, la corriente líquida aleja los iones OH′ en sentido contrario al de su emigración por transporte y no pueden penetrar en el compartimiento anódico. Es evidente que para ello no se necesitaría un diafragma si los electrodos estuviesen situados de tal manera que el cloro y el hidrógeno en ellos desprendidos se alejasen sin agitar el electrólito. Esta condición se cumple disponiendo el ánodo dentro de una campana de un material mal conductor, sumergida en el electrólito y el cátodo exteriormente, concéntrico con ella y cerca de la superficie del líquido. Suponiendo que los índices de transporte de los iones Cl′ y Na sean iguales, por cada molécula de cloro desprendida desaparece en el ánodo una molécula de cloruro sódico y, por tanto, el anólito adquiere pronto menos densidad que el resto del líquido. Por el contrario, en el cátodo la formación de una molécula de NaOH origina solamente la desaparición de media molécula de NaCl y el católito aumenta de densidad a medida que progresa la electrólisis, reuniéndose en el fondo de la cuba una disolución muy rica en sosa cáustica. Los iones OH′ de esta lejía alcalina emigran hacia el ánodo con una velocidad que depende de la temperatura, de su concentración, de la concentración de los iones Cl′ y de la caída de potencial; en todo caso, si dentro de la campana hacemos llegar continuamente nuevo electrólito, el líquido contenido en ella se dirigirá hacia abajo y si lo hace con una velocidad igual a la de los iones OH′, podrá compensar exactamente el movimiento ascendente de éstos e impedir, por tanto, que lleguen a ponerse en contacto con el ánodo. En estas condiciones impediremos, casi por completo, la formación de hipoclorito, pues este cuerpo sólo puede formarse en el compartimiento catódico en proporción insignificante, por el cloro disuelto que pueda contener el líquido que fluye del ánodo.

Uno de los aparatos más sencillos que utilizan este principio es el de Aussig, llamado así por haberse empleado por primera vez en esta localidad de Austria por la *Osterreichische Verein für chemische und metallurgische Produktion*. En la figura 21 hemos representado dos secciones perpendiculares del aparato de Aussig.

Consiste en un recipiente de cemento, *B*, dentro del cual se hallan dispuestas una serie de campanas, *C*, del mismo material, exteriormente revestidas por una plancha de palastro que actúa de cátodo, *A*. Los ánodos de grafito Acheson, se hallan dentro de las campanas y están atravesados por el tubo *E* que reparte, encima del mismo electrodo, la disolución de cloruro sódico que se ha de electrolizar. La disolución de sosa cáustica sale por el tubo *F* con el 12 por 100 de NaOH producido con un rendimiento del 89 - 92 por 100 de la corriente. La tensión entre los bornes de la cuba es de 3,8 hasta 4,2 voltios. Por cada campana circulan 23 amperios y en total, unos 500 amperios por cuba electrolítica. El cloro pasa

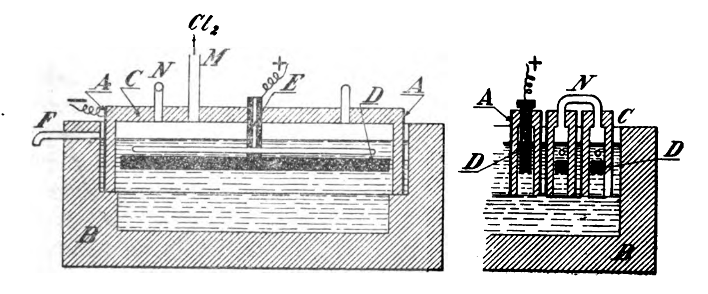


Fig. 21

de una a otra campana por los tubos *N* y solamente la última de cada aparato está provista del tubo *M* por donde se recoge el desprendido en todo el aparato. Para que éste funcione en buenas condiciones es muy importante que entre el ánodo y las paredes de la campana quede un espacio pequeño.

Un aparato cuyo funcionamiento es análogo al anterior, aun cuando carezca de campanas, es el de Billiter-Leykam. La construcción del aparato es bastante análoga a la que hemos descrito para el procedimiento de Billiter con diafragma (fig. 20). Se distingue por carecer de diafragma de sulfato de bario. Los cátodos, dispuestos aproximadamente en el mismo lugar que en la cuba de Billiter, están constituídos por barras de hierro en T ligeramente inclinadas hacia uno de los extremos del aparato y rodeados por un tubo de amianto, cuyo objeto consiste en recoger el hidrógeno y evitar que suba a la superficie del electrólito agitándolo y mez-

clándose con el cloro. Estas envolturas de amianto desembocan en una campana situada en un extremo de la cuba, donde se reune el hidrógeno. La lejía alcalina se retira del aparato por un tubo situado en el centro del fondo de la cuba, que tiene la forma de tolva.

9. **Procedimientos que utilizan el cátodo de mercurio.**—Cuando se electroliza la disolución de un cloruro alcalino con el cátodo de mercurio, la sobretensión del hidrógeno sobre este metal es tan grande que sólo puede depositarse el metal alcalino. Estos metales se disuelven en el mercurio formando una amalgama que puede descomponerse fuera de la cuba electrolítica, por un procedimiento puramente químico, poniéndola en contacto con el agua. El agua pura ataca muy lentamente estas amalgamas debido a la sobretensión del hidrógeno en el mercurio, pero si junto con ella existe otro metal que no se amalgame, como el hierro, o trozos de carbón, se forma un elemento en el que la amalgama actúa de polo positivo, emitiendo los iones $Na^{\cdot}$ o $K^{\cdot}$ y se desprende hidrógeno sobre el hierro o el carbón. En estas condiciones la descomposición de la amalgama se verifica sin dificultad, obteniéndose una disolución de sosa o potasa cáustica exenta de cloruros, hidrógeno y mercurio que se vuelve al aparato electrolítico para ser utilizado nuevamente como cátodo. La descomposición de la amalgama puede realizarse por un procedimiento electroquímico que consiste en hacerla actuar como ánodo en una segunda cuba, que contiene una disolución diluída de hidróxido alcalino y un cátodo de hierro. Teóricamente esta electrólisis puede suministrar energía, porque la amalgama posee un potencial negativo muy superior al del electrodo de hierro; sin embargo, como la superficie de aquélla se empobrece rápidamente en el metal alcalino la f. e. m. recuperada por este procedimiento es insignificante.

Las amalgamas de los metales alcalinos poseen una densidad muy inferior a la del mercurio y, por tanto, se acumulan en la superficie de éste cuando, como es casi indispensable, se halla dispuesto en el fondo de la cuba electrolítica. Por otra parte, se forman las combinaciones cristalinas $NaHg_6$ y KHg_{12} que contienen respectivamente 1,87 y 1,6 por 100 del metal alcalino, es decir, una cantidad muy pequeña. Como estos cuerpos son sólidos y se difunden muy lentamente en el mercurio, la superficie de éste queda saturada rápidamente y, entonces, en vez de depositarse los me-

tales alcalinos, se desprende hidrógeno y se forman los hidróxidos correspondientes que, al unirse con el cloro desprendido en el ánodo, disminuyen el rendimiento y dan lugar a la formación de hipocloritos. Prácticamente, el mercurio sólo puede utilizarse como cátodo mientras la concentración del metal alcalino no sea superior al 1 por 100, y, aún, a condición de que se procure agitarlo continuamente para facilitar la difusión. De aquí la necesidad de emplear grandes cantidades de mercurio con el consiguiente aumento del coste de la instalación.

Por otra parte, la temperatura del electrólito no debe subir por encima de 60° para evitar que el agua ataque la amalgama dentro del mismo aparato electrolítico. Esto es de temer, no sólo porque significa una disminución del rendimiento, sino también porque el hidrógeno formado se mezcla con el cloro y podría dar lugar a la explosión del aparato en cuanto la luz o el platino de los ánodos catalizase la reacción de ambos gases. Este peligro existe desde el momento en que el cloro contiene el 5 por 100 de hidrógeno.

Como ya hemos dicho, la descomposición de la amalgama por el agua está favorecida por el carbón y, por tanto, son de evitar los ánodos de este material, que se desintegran fácilmente y al caer alguna de las partículas sobre el mercurio originan un ataque de la amalgama por el agua del mismo electrólito. Por tanto, es conveniente el empleo de ánodos de platino que, naturalmente, presentan la desventaja de su precio elevado, pero que, en cambio, hacen posible el empleo de densidades de corriente muy elevadas. De aquí, que se construyan aparatos de 12000 y más amperios, muy ventajosos desde el punto de vista de su entretenimiento y vigilancia. Si a esto añadimos la ventaja de obtener una lejía de sosa o potasa cáustica exenta de cloruros, que sólo necesita ser concentrada, se comprenderá que el procedimiento con cátodo de mercurio, a pesar del elevado coste de instalación, haya adquirido una importancia técnica considerable.

Uno de los aparatos más sencillos, fundados en este principio, es el de la firma Solway y Co., empleado en muchas fábricas europeas. La figura 22 representa una sección esquemática vertical del aparato electrolítico, que consiste en una caja de hierro interiormente recubierta de cemento y una cubierta de este mismo material. El mercurio entra por *B*, corre por el fondo del aparato, unido al polo negativo del generador, y sale cargado de sodio por

el tubo *C*. La canal *M* le conduce al aparato de descomposición provisto de láminas de hierro para acelerarla, y por el cual circula el agua en sentido inverso del mercurio; éste va a parar a otra canal, *N*, de donde lo recoge una rueda de paletas, *A*, que lo vierte de nuevo en el aparato electrolítico. De la cuba de descomposición sale una lejía que contiene el 24 por 100 de NaOH, completamente pura. Los ánodos son de redecilla de platino, muy ligeros y dispuestos cerca de la superficie del mercurio, que actúa de cátodo. El electrólito entra en la cuba por el mismo extremo que el mercurio, sale poi el otro a la temperatura de 60° y pasa a un recipiente donde se satura de cloruro sódico antes de entrar nuevamente en el aparato electrolítico.

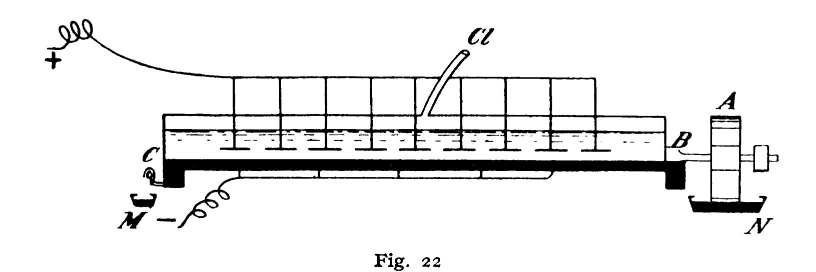


Fig. 22

La tensión entre los dos electrodos es de unos 5 voltios.

Otro aparato del mismo tipo es el de Rhodin, formado por una cuba de fundición, en el fondo de la cual se halla el mercurio, que actúa de cátodo, y encima de éste, el electrólito. Los ánodos de carbón se hallan situados dentro de una campana sumergida en el electrólito y que al girar produce un movimiento del mercurio cargado de sodio, que la obliga a circular hacia el exterior de la campana, donde la amalgama es descompuesta por el agua.

Castner en los Estados Unidos y Kellner en Europa propusieron casi simultáneamente, un aparato en el que la descomposición de la amalgama se hace por un procedimiento electrolítico. El aparato de Castner está representado esquemáticamente en la figura 23. Consiste en una caja de cemento dividida en tres compartimientos por las paredes *B* que no llegan al fondo y montada sobre una excéntrica *E*, que permite comunicarle un movimiento de balanceo. El fondo de la cuba está cubierto por una capa de mercu-

rio, *H*, que pasa de un compartimiento a otro a cada vuelta de la excéntrica. Los dos compartimientos extremos poseen ánodos de carbón unidos al polo positivo del generador y se llenan de una disolución saturada de cloruro sódico. El cátodo de hierro se halla en el compartimiento central, en una disolución diluída de sosa cáustica. El mercurio actúa de electrodo bipolar, funcionando como cátodo en los compartimientos donde se hallan los ánodos de carbón y de ánodo en el compartimiento central. Por lo tanto, el sodio. amalgamado en los compartimientos anódicos es arrastrado hacia el compartimiento central por el movimiento de balanceo que posee la cuba y, como allí el mercurio actúa de ánodo, pasa de nuevo

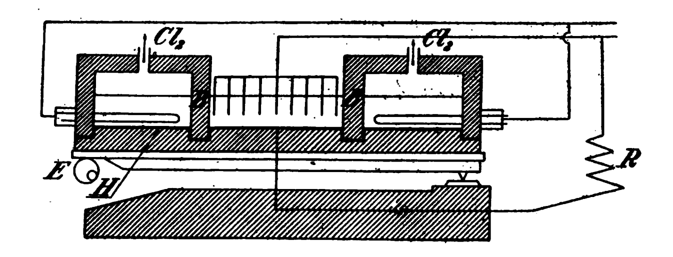


Fig. 23

al estado de ión $Na^{\cdot}$, disolviéndose en el electrólito. Como sobre el cátodo de hierro se desprende hidrógeno, el líquido del compartimiento central se enriquece continuamente en sosa cáustica, hasta que su concentración es suficiente para la evaporación posterior.

Siendo la amalgama de sodio negativa con respecto al electrodo de hierro, con el compartimiento central debe producirse una disminución del voltaje en los bornes del aparato. Como ya hemos dicho anteriormente, esta ventaja es más aparente que real, porque la amalgama se empobrece rápidamente en la superficie y su potencial negativo disminuye. Por otra parte, el rendimiento de la precipitación del sodio sobre el mercurio en los compartimientos anódicos es inferior al de su disolución en el compartimiento central. Por tanto, si toda la corriente pasase de los ánodos al cátodo a través del mercurio, una parte de ella, en el compartimiento central, no podría ser transportada mediante la emisión de iones $Na^{\cdot}$, lo cual originaría un desprendimiento de oxígeno y la oxidación del

mercurio. Para evitar este inconveniente, se une el mercurio con el polo negativo por una resistencia, *R*, calculada de tal modo que por ella pase el 10 por 100 de la intensidad total.

El aparato de Kellner está representado en la figura 24. Los ánodos de platino se hallan situados dentro de una campana A de cemento, dispuesta sobre una capa delgada de mercurio, H, que

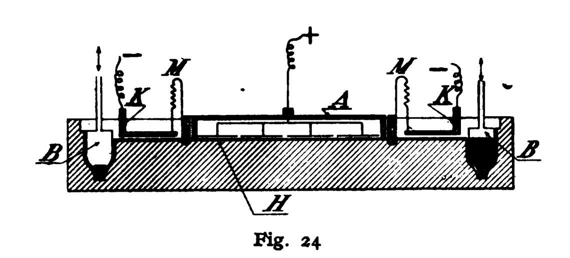


Fig. 24

circula de un extremo a otro del aparato mediante dos recipientes B, en los cuales se inyecta aire a presión y se hace el vacío alternativamente, de manera que, cuando uno de ellos se está vaciando, el otro se llena. Los cátodos K son de fundición y se hallan fuera de la campana, en comunicación con el mercurio por dos resistencias M que, como en el aparato anterior, conducen el 10 por 100 de la corriente total.

CAPÍTULO XIV

ELECTRÓLISIS DE LOS HALOGENUROS ALCALINOS

Obtención de hipocloritos, cloratos, percloratos, bromo, iodo, fluor y derivados halogenados orgánicos

1. Electrólisis de los cloruros alcalinos sin separar los productos anódicos y catódicos. — El estudio que, al principio del capítulo anterior, hemos hecho de la reacción del cloro con los hidróxidos alcalinos nos ha servido para comprender la importancia que ofrece la separación de estos cuerpos formados en los electrodos, cuando se pretende obtenerlos electrolíticamente. Vamos, ahora, a ocuparnos del caso en que la electrólisis de un cloruro alcalino se realice entre dos electrodos, próximos unos de otros, y sin diafragma que impida la difusión del álcali formado en el cátodo y su reacción con el cloro desprendido en el ánodo.

Recordemos que durante la electrólisis, por cada equivalente de cloro aparece un equivalente de álcali, y que estos dos cuerpos, según la reacción (6) del capítulo XIII:

$$Cl_2 + 2\,NaOH \rightarrow NaCl + NaClO \qquad (1)$$

deben saturarse mutuamente. Por tanto, el producto de la electrólisis ha de ser el hipoclorito alcalino, formado por una reacción puramente química, al mezclarse los cuerpos que aparecen en los electrodos. Cabe también la posibilidad de que el ácido hipocloroso se forme electrolíticamente, por la descarga simultánea de los iones Cl′ y OH′, según la ecuación:

$$Cl' + OH' + 2\oplus = HClO. \qquad (2)$$

Como no hay ninguna prueba que permita decidir si la formación del hipoclorito es puramente química, según la reacción (1), o electroquímica, según (2), nosotros aceptaremos la primera, a causa de su mayor sencillez.

Si la disolución del cloruro alcalino que se electroliza es perfectamente neutra, el rendimiento de la formación del hipoclorito es, prácticamente, cuantitativo al principio de la electrólisis. Al cabo de cierto tiempo, empieza a desprenderse oxígeno en el ánodo, en cantidad creciente con la duración de la electrólisis; al mismo tiempo, puede observarse que el hipoclorito se forma en cantidad cada vez menor, hasta que llega un momento en que su concentración en el electrólito permanece invariable, por mucho que se prolongue la acción de la corriente eléctrica. Por tanto, existe una concentración del hipoclorito, de la que no es posible pasar, y que depende de las condiciones en que se realice la electrólisis.

Simultáneamente con la aparición del oxígeno, el análisis nos demostraría la formación de cantidades crecientes de clorato. Este cuerpo puede formarse por oxidación directa del hipoclorito, por medio de oxígeno, según la reacción:

$$NaClO + 2\ O \rightarrow NaClO_3 \qquad (3)$$

que se llama *oxidación electroquímica primaria*. Sin embargo, en las condiciones en que ordinariamente se realiza la electrólisis, el clorato se produce, casi exclusivamente por la reacción electroquímica:

$$6\ ClO' + 3\ H_2O + 6 \oplus \rightarrow 6\ H^{\cdot} + 2\ ClO_3' + 4\ Cl' + 3\ O \qquad (4)$$

(*formación anódica del clorato*) que, como vemos, ha de ir acompañada de un desprendimiento de oxígeno.

La reacción (7) del capítulo XIII:

$$2\ HClO + ClO' \rightarrow ClO_3' + 2\ Cl' + 2\ H^{\cdot}$$

que determina la transformación puramente química del hipoclorito en clorato, es demasiado lenta a la temperatura ordinaria para explicar las grandes cantidades de clorato formadas, y sólo puede desempeñar un papel importante cuando la electrólisis se realiza en caliente.

Si la disolución del cloruro alcalino tiene reacción sensiblemente básica, el rendimiento en hipoclorito es muy pequeño, porque la descarga de los iones OH′ origina un abundante desprendimiento de oxígeno. También es perjudicial la presencia de un ácido libre, pues, en este caso, se facilita la formación puramente química del clorato y se desprende abundantemente cloro en el ánodo.

Muy importante para el rendimiento en hipoclorito puede ser la descomposición de éste en oxígeno y cloruro:

$$2\ NaClO \rightarrow 2\ NaCl + O_2$$

si en la cuba electrolítica existen ciertos óxidos, como los de níquel, hierro, cobre y, especialmente, el de cobalto, que catalizan la reacción anterior. De aquí, la necesidad de excluir dichos metales en la construcción de los aparatos destinados a la fabricación de hipocloritos.

Resumiendo cuanto acabamos de explicar, podremos decir que en la electrólisis de los cloruros alcalinos en disolución acuosa, cuando se mezclan los productos anódicos y catódicos, se forman simultáneamente los hipocloritos y los cloratos y se desprenden cantidades considerables de oxígeno. Además, cuando la cantidad de hipoclorito transformada a cada momento en clorato es igual a la que se forma en el mismo espacio de tiempo, su concentración alcanza un valor máximo del que no es posible pasar.

2. Consideraciones generales sobre la preparación del hipoclorito sódico. — De los hipocloritos sólo el de calcio, llamado industrialmente cloruro de cal o polvos de cloro, circula en forma sólida. Su constitución probable corresponde a la fórmula:

$$\begin{matrix} Cl \searrow \\ \quad Ca \\ ClO \nearrow \end{matrix}$$

y se prepara por la acción del cloro gaseoso sobre la cal apagada. Esta operación no es electroquímica, si bien el cloro necesario se obtiene siempre electroquímicamente por los procedimientos que hemos visto en el capítulo anterior. El hipoclorito de sodio (el de potasio tiene muy pocas aplicaciones industriales) circula en disolución más o menos concentrada, que contiene, además, cloruro y clorato sódicos, con el nombre de *licor de Labarraque* (al de

potasio se la llama ***agua de Javelle***). Generalmente se prepara en la misma fábrica en que ha de utilizarse. Su valor depende exclusivamente del contenido en cloro activo, es decir, en hipoclorito. Las aplicaciones más importantes derivan de su poder oxidante, por lo cual se emplea en la decoloración de la pasta del papel, algodón, jabones, fabricación de celulosa y como desinfectante, especialmente, para las aguas residuales antes de ser introducidas en un río, para evitar que las aguas de éste sean contaminadas, lo cual está prohibido en los países civilizados. El hipoclorito sódico preparado electrolíticamente se emplea con mucha frecuencia en el tratamiento de heridas con el nombre de *hipocarrel*.

Como la primera materia, el cloruro sódico, es muy barato, no se emplea generalmente más de una vez, es decir, que la disolución de cloruro sódico que queda, después de haber servido de decolorante, se desprecia. Esta disolución está impurificada por el material que se ha decolorado y su nueva electrólisis iría acompañada de una pérdida de rendimiento eléctrico muy considerable que no estaría compensada por el ahorro de sal común.

Se electrolizan disoluciones de cloruro sódico al 10 - 15 por 100, a las cuales se les añade una pequeña cantidad de cromato potásico. Esta adición tiene por objeto evitar que el hipoclorito sea reducido en el cátodo por la reacción:

$$2H + NaClO = H_2O + NaCl$$

a expensas del rendimiento electrolítico. El cromato potásico impide la reducción, no sólo en el caso del hipoclorito, sino también en el de los demás oxidantes. Su empleo sólo es ventajoso cuando el electrólito tiene reacción alcalina o neutra; en los electrólitos ácidos no tiene la más mínima acción. Se supone que el cromato, en una disolución neutra o alcalina, da lugar a la formación de hidróxido de cromo, cuerpo insoluble que recubre al cátodo, actuando de diafragma, con lo cual, el hipoclorito, que sólo es reducido por el hidrógeno naciente, no puede llegar al contacto de este electrodo y, por tanto, no es atacado. Suele recomendarse, con el mismo objeto, la adición de jabón de colofonia o de ácido sulfoleico (aceite para rojo turco). En algunos casos se recurre al empleo de $CaCl_2$, o de $MgCl_2$. En ambos casos se forman los hidróxidos correspondientes, que recubren bien al cátodo y actúan de diafragma de una manera análoga al hidróxido de cromo. Sin embargo, debe evitarse

que el diafragma formado sea de un espesor demasiado grande, porque originaría un aumento considerable de la resistencia en el cátodo y, por tanto, una pérdida de energía.

Como ánodo se emplea el platino en forma de láminas muy delgadas o de alambres. En algunos casos se sustituye por el carbón, que es más económico, pero que es atacado rápidamente. Como cátodo puede emplearse el carbón sin inconveniente y tiene sobre el platino la ventaja de ser más barato y de no absorber hidrógeno, que hace muy frágil al platino, razón por la cual los cátodos de este cuerpo han de manejarse con mucho cuidado y, si son delgados, deben montarse sobre un soporte rígido.

Pueden obtenerse disoluciones con 50 grs. de cloro activo por litro. En general, cuanto más concentradas son las disoluciones que se preparan menor es el rendimiento electrolítico. Hay que tener en cuenta que, en la mayoría de los casos, la decoloración se realiza muy bien solamente con 3 a 5 grs. de cloro activo por litro. El aparato de Kellner, que luego describiremos, produce disoluciones con 25 grs. de cloro activo por litro con un rendimiento en culombios del 78 por 100. Cada kilogramo de cloro activo requiere con este aparato unos 5,9 kilovatios-hora.

Para obtener buenos rendimientos en hipoclorito es indispensable operar a temperaturas bajas. Como, además, la densidad de corriente ha de ser elevada, los aparatos electrolíticos han de estar provistos de un sistema para la refrigeración, que, generalmente, se hace con agua corriente.

Todos los aparatos están construídos para utilizar voltajes iguales o superiores a 100 voltios y constan de varios elementos o electrodos montados en serie en un solo aparato. Se evitan, así, los bornes numerosos y el empleo de dínamos de pequeño voltaje o la transformación de la corriente industrial en corriente de baja tensión.

El electrólito debe poseer reacción neutra. Sin embargo, como la formación inevitable de los hidróxidos de calcio y de magnesio a expensas de las impurezas contenidas en la sal común, origina una débil acidez y, sobre todo, el anhídrido carbónico del aire transforma una parte del hipoclorito en bicarbonato, se suele añadir 0,1 gramos de sosa cáustica a cada litro del electrólito antes de la electrolisis.

3. Aparatos industriales para la preparación de lejías decolorantes. — El nuevo aparato de Kellner, construído por la firma

Siemens-Halske (fig. 25) está formado por un recipiente de gres o de arenisca, *B*, dividido por las placas *C* de vidrio, en una serie de compartimientos dispuestos en forma de grada. Los electrodos son de redecilla de platino y su acción es bipolar. El primer electrodo del compartimiento *a* está unido al polo positivo del generador y descansa muy cerca del fondo, sobre unas varillas de cristal. Inmediatamente encima y separado por un tubo de vidrio, se halla el cátodo que pasa por debajo de la pared *C* de vidrio y constituye el ánodo del compartimiento siguiente. Esta disposición se repite, de manera que cada electrodo actúa de cátodo en un compartimiento y de ánodo en el siguiente. El último es un electrodo simple unido al polo negativo del generador eléctrico El número de compartimientos es, generalmente, mayor que el representado en el esquema de la figura 25; para una corriente de 110 voltios son precisas 18 divisiones. El electrólito entra por la abertura *m* y circula de uno a otro compartimiento hasta llegar al inferior, del cual pasa a un recipiente de cemento, situado debajo del aparato electrolítico, donde se enfría mediante un serpentín de plomo duro por el que circula una corriente de agua fría. Una bomba de plomo lo hace circular por el aparato, hasta que su concentración en cloro activo alcanza el valor necesario. Normalmente, produce una disolución con 25 grs. de cloro activo por litro, pero se puede llegar fácilmente a 50 grs. En este caso el rendimiento energético es menor, pues cada kilógramo de cloro requiere 9,3 kilovatios-hora en lugar de los 5,9 que emplea la disolución menos concentrada.

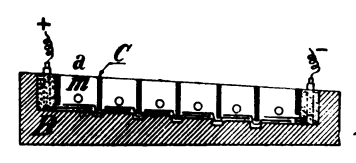


Fig. 25

La casa Schuckert y Co. construye unos aparatos que consisten en una canal de gres dividida en muchos compartimientos, dentro de cada uno de los cuales se hallan dos cátodos, formados por una placa de carbón, y entre ellos una lámina de platino, que actúa de ánodo. Estos electrodos se hallan dispuestos verticalmente y según la dirección de la canal, de manera que el ánodo de una celda está en contacto y sujeto entre los extremos de los cátodos de la siguiente. El electrólito circula en zig-zag de uno a otro compartimiento, pasando cada vez por un recipiente de refrigeración.

Un aparato más económico, con ambos electrodos de grafito,

es el de Haas y Oettel representado en la figura 26. Consiste en dos recipientes de gres; en el exterior, *B*, están dispuestos dos serpentines de plomo para la refrigeración y en el interior, que es la verdadera cuba electrolítica están los electrodos, formados por placas de grafito. Los dos electrodos extremos van unidos a los bornes del generador eléctrico y los intermedios actúan de electrodos bipolares. Estos se apoyan sobre unas placas de vidrio, *D* y *E*, de manera que entre aquéllos y éstas dividen la cuba electrolítica en varias celdas y la corriente no puede pasar de una a otra si no es por intermedio de las placas que actúan de electrodos. El electrólito, constituído por una disolución que contiene 150 grs. de clo-

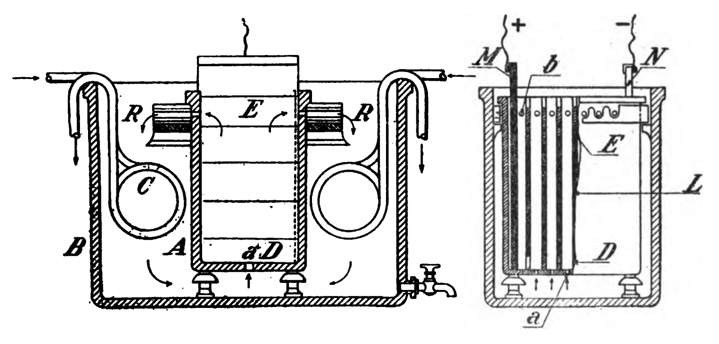


Fig. 26

ruro sódico por litro, pasa del recipiente exterior a la cuba electrolítica por los agujeros *a* y como en los electrodos se desprenden gases, en abundancia, éstos le arrastran hacia arriba; por los agujeros *b* y la canal *R* pasan de nuevo al recipiente exterior, donde se enfrían. Este aparato puede producir disoluciones con 10 a 12 gramos de cloro activo por litro, con 6,5 a 6,9 kilovatios por kilógramo de cloro. Los electrodos han de ser cambiados con frecuencia, si se quiere mantener este rendimiento. Los aparatos se construyen para 65 y 80 amperios.

4. Fabricación de cloratos. — Al principio de este capítulo hemos visto en qué condiciones se forman electrolíticamente los cloratos. Para obtener estos cuerpos mediante la electrólisis de los cloruros alcalinos será preciso trabajar en condiciones totalmente

opuestas a las que conducen a los hipocloritos. Por lo tanto, se operará a temperatura elevada, generalmente entre 70 y 75 grados; a temperaturas superiores la evaporación sería ya demasiado rápida y ocasionaría muchas molestias. El empleo de esta temperatura diminuye la resistencia del electrólito y, por tanto, mejora el rendimiento energético; además, la transformación puramente química del hipoclorito en clorato es mucho más rápida, de manera que la concentración del ácido hipocloroso puede mantenerse muy baja, lo cual es una ventaja, porque este cuerpo es reducido y descompuesto en el cátodo, sobre todo si éste se halla formado por un metal poco noble.

El electrólito está constituido por una disolución al 25 por 100 de cloruro potásico, o saturada de sal común, según que quiera obtenerse el clorato potásico o el sódico. Generalmente se le adiciona una pequeña cantidad de cromato potásico para evitar la reducción catódica, y se mantiene ligeramente ácido, condición que, como sabemos, acelera la transformación de los hipocloritos en cloratos. Una acidez exagerada debe evitarse porque ocasionaría un desprendimiento abundante de cloro en el ánodo.

Como ánodo el mejor material es el platino, con la densidad de 0,1 a 0,2 amperios por centímetro cuadrado. Esta densidad elevada permite mantener el electrólito a la temperatura de 70 a 75°, sin necesidad de calefacción exterior. Como cátodo, el platino presenta el inconveniente ya mencionado de absorber hidrógeno y de hacerse frágil. Pueden emplearse cátodos de grafito, cobre o níquel.

Cuando se trata de preparar el clorato potásico, se electroliza hasta que la concentración de esta sal en el electrólito esté muy próxima a la de saturación, en cuyo caso basta enfriar para obtener una abundante cristalización. Las aguas madres se saturan con cloruro potásico y vuelven a la cuba electrolítica hasta que las impurezas en ellas acumuladas hagan preciso su renovación.

El clorato sódico es mucho más soluble que el potásico, de manera que por concentración del electrólito cristaliza primero el cloruro y después el clorato. Esto constituye una desventaja con respecto a la sal de potasio. Es posible también electrolizar hasta que el electrólito contenga 750 grs. de clorato sódico, por litro, para lo cual es preciso saturarlo con NaCl repetidas veces durante la electrólisis. De esta disolución se separa el clorato sódico por enfriamiento.

Gall y Montlaur fueron los primeros que prepararon electrolíticamente en escala industrial el clorato potásico, separando el cátodo por medio de un diafragma; actualmente se puede prescindir del mismo añadiendo al electrólito una pequeña cantidad de cromato. El aparato empleado por la National Electric Co. en los Estados Unidos, consta de una serie de marcos de madera forrados de plomo que llevan, por un lado, una lámina de este metal recubierta de otra muy delgada de platino, que actúa de ánodo, y por el otro un enrejado de cobre que es el cátodo, separado del marco siguiente por una pieza de caucho. Cada aparato consta de una serie numerosa de marcos sujetos en una forma análoga a la de los filtros-prensa. Corbin y Lederlin emplean un aparato muy semejante al de la figura 26; los electrodos bipolares, son de platino iridiado y, naturalmente, se opera sin refrigeración.

Actualmente se dedican más de 20000 caballos de vapor a la preparación de cloratos, que se emplean en grandes cantidades para la fabricación de explosivos, fósforos, en pirotecnia, para usos farmacéuticos y como oxidantes.

5. **Fabricación de percloratos.** — Químicamente los percloratos no pueden obtenerse por oxidación de los cloratos más que por una descomposición en un grado superior y otro inferior de oxidación:

$$4\,KClO_3 = 3\,KClO_4 + KCl$$

Esta reacción se verifica calentando los cloratos; el ácido clórico ya se descompone a la temperatura ordinaria cuando su concentración en disolución acuosa pasa del 40 por 100. La descomposición tiene lugar en dos fases, en la primera de las cuales se forman los ácidos perclórico y cloroso:

$$2\,HClO_3 = HClO_4 + HClO_2$$

en la segunda fase, el ácido cloroso reacciona con una nueva molécula de ácido clórico, dando el anhídrido mixto, llamado peróxido de cloro:

$$HClO_2 + HClO_3 = H_2O + 2\,ClO_2$$

Cuando se electroliza la disolución de un clorato los iones ClO_3' descargados en el ánodo reaccionan con el agua con desprendi-



miento de oxígeno y formación de ácido clórico, que inmediatamente se descompone en ácido perclórico y cloroso. Este cuerpo es rápidamente oxidado por el oxígeno naciente regenerando una molécula de ácido clórico. La reacción será:

$$2\ ClO_3' + H_2O + 2\ \oplus = HClO_4 + HClO_2 + O$$
$$O + HClO_2 = HClO_3$$

La formación de percloratos sólo tiene lugar en ausencia de cloruros; por esta razón no hemos hablado de ella hasta ahora, ya que en la fabricación de hipocloritos o de cloratos la electrólisis jamás se prolonga hasta la transformación completa del cloruro, lo cual sólo sería posible con un rendimiento muy pequeño. Por tanto, para preparar un perclorato se parte de una disolución del clorato, generalmente el sódico, por ser más soluble. Los mejores rendimientos se obtienen con electrodos de platino brillantes, una densidad anódica de 0,02 a 0,08 amperios por centímetro cuadrado y operando en frío.

El perclorato amónico, una sal muy explosiva del ácido perclórico, se obtiene por doble descomposición entre el cloruro amónico y el perclorato cálcico, obtenido mediante la electrólisis del cloruro de calcio.

Los periodatos de potasio y de sodio se obtienen electrolíticamente por un procedimiento análogo al de los percloratos.

6. **Bromo y iodo.** — La electrólisis de los bromuros y ioduros alcalinos sin diafragma tiene lugar de una manera completamente análoga a la de los cloruros. Con mucha facilidad se preparan los bromatos y los iodatos; los hipobromitos y los hipoioditos son menos estables y mucho menos interesantes que los correspondientes compuestos oxigenados del cloro.

Sobre la obtención del bromo y del iodo por electrólisis de los halogenuros respectivos, separando los productos anódicos de los catódicos, podríamos repetir cuanto hemos dicho a propósito del cloro. Sin embargo, la mayor solubilidad del bromo y del iodo en las disoluciones de los halogenuros y su estado líquido o sólido dificultan sensiblemente la preparación electrolítica, que no puede competir con el procedimiento puramente químico, fundado en el desplazamiento de dichos elementos por el cloro.

En una fábrica de Stassfurt se empleó durante algunos años

el procedimiento de Kossuth para obtener el bromo electrolíticamente de las aguas madres que resultan en la preparación del cloruro potásico y que contienen una cantidad variable de cloruro y de bromuro de magnesio. Como la descarga de los iones Br′ requiere un potencial anódico inferior al de los Cl′, el bromo se separa exclusivamente en el ánodo y luego, fuera del aparato, es arrastrado por una corriente de vapor de agua. En el cátodo se forma hidróxido de magnesio que, en gran parte, es disuelto por el cloruro de la misma base, pero que no reacciona con el bromo; así se explica que este cuerpo no se transforme en hipobromito.

7. Preparación de derivados halogenados orgánicos. — La introducción de los halógenos en los cuerpos orgánicos puede realizarse de una manera elegante y sencilla electrolizando la disolución de un halogenuro en presencia del cuerpo que se quiere halogenar. Electrolizando un bromuro en presencia de carbonato sódico y fluoresceina (fenoftaleina de la resorcina) se obtiene el derivado tetrabromurado de ésta llamada eosina. Reemplazando el bromuro por un ioduro se forma el derivado iodado, la eritrosina. Análogamente se obtiene el bromuro del indigo, fenoles iodados, etc.

El iodoformo se obtiene muy cómodamente por electrólisis de una disolución que en cada 100 cc. contiene 5 - 6 grs. de Na_2CO_3, 10 - 16 grs. de KI y 10 - 20 cc. de alcohol al 96 por 100. Como ánodo se emplea una lámina de platino por la cual se hacen pasar de 0,01 a 0,02 amperios por centímetro cuadrado. La corriente, en el electrodo positivo produce iodo, que con los iones OH′ del electrólito forma ácido hipoiodoso; éste con una nueva cantidad de iodo y el alcohol da lugar a la formación de iodoformo por un proceso exactamente igual al de la preparación química. La reacción será, pues:

$$CH_3 - CH_2OH + 3\,I_2 + 2\,HOI = CHI_3 + CO_2 + H_2O + 5\,HI$$

y para saturar el ácido iodhídrico es por lo que se añade carbonato sódico al electrólito. El ioduro regenerado por esta reacción es nuevamente descompuesto por la corriente; de aquí la ventaja del procedimiento electrolítico que permite transformar todo el iodo en iodoformo sin tener que recurrir, como en el procedimiento químico, a la regeneración del iodo mediante una corriente de cloro. La formación de una molécula de iodoformo requiere, por tanto,

la descarga de 10 iones I'. El alcohol puede ser sustituído por la acetona, en tal caso tienen lugar las siguientes reacciones:

$$CH_3 - CO - CH_3 + 3I_2 = CI_3 - CO - CH_3 + 3HI$$

$$CI_3 - CO - CH_3 + H_2O = CI_3H + CH_3 - COOH$$

y, por tanto, cada molécula-gramo de iodoformo exige solamente 6 × 96500 culombios. El iodoformo es muy poco soluble en el electrólito y se separa muy puro en el estado sólido a medida que progresa la electrólisis.

Análogamente puede prepararse el cloroformo y el bromoformo; sin embargo, los rendimientos son mucho menos favorables que para el iodoformo.

8. Preparación del fluor. — El fluor no puede obtenerse por electrólisis de las disoluciones acuosas debido a la avidez con que reacciona con el agua dando ácido fluorhídrico y oxígeno ozonizado,

$$F_2 + H_2O = 2HF + O$$

H. Moissan consiguió prepararlo por primera vez mediante la electrólisis del ácido fluorhídrico anhidro al que, para hacerlo conductor, se le adiciona fluoruro ácido de potasio, HKF_2, también anhidro. El aparato utilizado por Moissan consiste en un tubo de cobre (en los primeros experimentos utilizó el platino) en forma de ⊔ con un tubo abductor cerca de los extremos superiores de ambas ramas. Los electrodos de platino atraviesan los tapones de fluorina con que está cerrado el tubo.

El ácido fluorhídrico anhidro se prepara por destilación en retortas de cobre del fluoruro ácido de potasio o de sodio, desecado previamente a la temperatura de 180°, inferior a la de descomposición, y en una corriente de aire seco. El fluoruro ácido se descompone en fluoruro neutro y ácido fluorhídrico, que se recoge en un recipiente de cobre sumergido en una mezcla frigorífica de sal y hielo. A cada 200 centímetros cúbicos de ácido fluorhídrico se les añade 60 grs. de KHF_2. La electrólisis debe realizarse a una temperatura muy baja, pues el ácido fluorhídrico hierve a 19°; para ello se mantiene el aparato dentro de cloruro de metilo líquido o en una mezcla de alcohol o éter y nieve carbónica. El fluor que se desprende en el ánodo va cargado de vapores de ácido fluorhídrico que se separan háciéndolos pasar, primero por un tubo enérgi-

camente enfriado y, luego por otro que contiene fluoruro sódico anhidro. El ánodo es fuertemente atacado hasta el punto de perder un gramo de peso por amperio-hora. La preparación del fluor en un aparato de cobre, tal como el de Moissan, sólo es posible gracias a la capa de fluoruro cúprico que se forma en la superficie de este metal, cuerpo aislante que actúa de barniz haciéndolo inatacable.

La preparación industrial del fluor está todavía sin resolver. Dadas las dificultades que, aun en los laboratorios, ofrece su preparación se comprende que este cuerpo, a pesar de sus propiedades químicas tan notables y enérgicas, no tenga la menor aplicación técnica.

De entre los aparatos propuestos para preparar el fluor en cantidades relativamente grandes citaremos únicamente el de Poulenc y Meslans del cual hemos representado esquemáticamente una sección en la figura 27. Consiste en una caja de cobre unida al polo negativo del generador eléctrico, en cuyas paredes internas van sujetas las láminas *b* que actúan de cátodo.

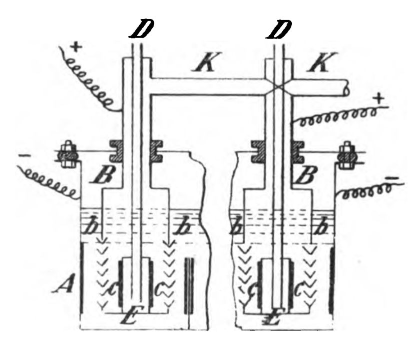


Fig. 27

La caja, enfriada exteriormente, contiene la disolución de fluoruro ácido de potasio en ácido fluorhídrico que sirve de electrólito y una serie de campanas *B*, donde se hallan los ánodos. Las láminas de platino *c* que actúan de ánodo, están atornilladas sobre una cajita *E* por el interior de la cual se hace circular un líquido incongelable muy frío que llega por el tubo *D* y sale por otro no visible en la figura. La comunicación con el polo positivo del generador se establece por intermedio de la campana, que en contacto con el ácido fluorhídrico se recubre inmediatamente de una capa de fluoruro de cobre aislante. Por tanto, sólo pueden actuar de ánodo las láminas de platino. El fluor sale por el tubo *K* que recoge el desprendido en cada campana anódica.

Recientemente (1) se ha conseguido preparar fluor de una ma-

(1) Argo, Mathers, Humiston y Anderson, Journ. phys. chem. **23**, 348 (1919); Trans. Am. Electroch. Soc., **35**, 335, (1919).

nera mucho más sencilla electrolizando fluoruro ácido de potasio fundido en un recipiente de cobre que actúa de cátodo. El ánodo es de grafito y está dispuesto dentro de una campana de cobre, donde se recoge el fluor. Por este procedimiento se evita la enojosa preparación del ácido fluorhídrico anhidro y se suprime el gasto considerable de platino que ocasiona el rápido ataque de los ánodos formados por este metal.

PROBLEMA 35. — En un aparato para la obtención de hipocloritos pasan 50 amperios durante 2 horas. Se pide la cantidad de cloro activo que puede obtenerse suponiendo que el rendimiento se mantenga al 65 por 100.

PROBLEMA 36. — Calcular el número de gramos de perclorato sódico que pueden obtenerse con un amperio-hora.

PROBLEMA 37. — Calcular el rendimiento en clorato obtenido en la electrólisis del cloruro potásico sin diafragma y en caliente sabiendo que con 10 amperios-hora se han obtenido 5 gramos de clorato potásico.

PROBLEMA 38. — Determinar la cantidad máxima de iodoformo que puede obtenerse con un amperio-hora por electrólisis de la acetona.

Ejercicios prácticos. — *Electrólisis del cloruro sódico con diafragma.* — En el recipiente de vidrio de una pila de Leclanché se dispone un vaso poroso de porcelana, dentro del cual se coloca un electrodo de carbón de los que se emplean para los arcos eléctricos. El otro electrodo, que sirve de cátodo, se coloca en el recipiente exterior y está constituído por una chapa de hierro de unos 10 × 25 centímetros cuadrados, arrollada en forma de cilindro alrededor del vaso poroso. En serie con este aparato se colocará un amperímetro hasta 5 amperios, un culombímetro de cobre y una resistencia regulable. Se utilizará, de preferencia, una corriente de 8 a 10 voltios. El vaso poroso se llena de una disolución de cloruro sódico al 20 por 100 y cuando ésta empiece a filtrar, se llena de la misma disolución el vaso exterior hasta el mismo nivel y se anota el número de centímetros cúbicos empleados para ello. Este será el volumen del católito. Se trabajará en la vitrina con buen tiro, para evitar las molestias que ocasiona el cloro. Si se prefiere, puede cerrarse el vaso poroso con un tapón de corcho engrasado provisto de dos agujeros; por uno de ellos pasa el ánodo de carbón y por el otro un tubo de cristal que conduce el cloro al fondo de un gran recipiente de vidrio lleno con trozos de cok y cal apagada. Esta última absorbe completamente el cloro. Se hace pasar una corriente de dos amperios, que se mantiene constante, y cada dos

horas se corta el circuito, se pesa rápidamente el cátodo del culombímetro y se toma 1 cc. del católito en el cual se determina volumétricamente la NaOH. Con estos datos y teniendo en cuenta el volumen total del líquido catódico se calcula el rendimiento de la corriente en álcali. La operación se continúa hasta que este rendimiento sea muy pequeño.

Obtención del hipoclorito sódico. — Se sustituye la cuba electrolítica del ejercicio anterior por otra formada por un vaso de precipitados de 500 cc. de capacidad. Ánodo y cátodo están formados por barras de grafito, disponiendo el primero en la parte superior de la cuba y el segundo en la inferior, para lo cual se envuelve parcialmente en un tubo de vidrio de manera que el electrodo quede solamente descubierto por el extremo inferior. Con èsta disposición, el hidrógeno desprendido en el cátodo, al elevarse, produce una agitación enérgica del electrólito. Se trabaja en la vitrina con una densidad de corriente de unos 10 amperios por decímetro cuadrado. El electrólito, en el primer experimento consistirá en una disolución al 20 por 100 de sal común. El rendimiento de la corriente se determina con el culombímetro de cobre y titulando el electrólito cada media hora. Para esto se toman 5 cc., se les añade 10 cc. de una disolución de ioduro potásico al 10 por 100 y ácido clorhídrico diluído y el iodo formado se determina con una disolución 0,1 normal de hiposulfito sódico. Es preferible hacer la titulación por medio de la disolución de ácido arsenioso en presencia de bicarbonato sódico, porque con el procedimiento iodométrico se valora como hipoclorito una parte del clorato, que, como sabemos, se forma siempre junto al hipoclorito. Cuando el rendimiento sea ya muy pequeño, se vuelve a empezar el experimento con la misma disolución de cloruro sódico, a la que se añade 0,2 por 100 de cromato potásico ó 0,1 por 100 de cloruro cálcico. Se observará con estos electrólitos un rendimiento mayor porque se evita en gran parte la reducción del hipoclorito en el cátodo.

Obtención del clorato potásico. — Se electroliza a una temperatura de unos 60° una disolución preparada en caliente de 40 gramos de cloruro potásico y 0,5 gramos de bicromato en 100 cc. de agua, que se coloca en un vaso de precipitados estrecho y alto de unos 200 cc. de capacidad. Como ánodo se empleará una lámina de platino de 5 × 2 cm.² de superficie y como cátodo una barrita de carbón de arco. En el circuito se dispondrá un amperímetro

hasta 5 amperios, un voltámetro de cobre y una resistencia regulable para mantener constante la intensidad de 4 amperios. El electrólito se mantiene ácido durante toda la operación, para lo cual hay necesidad de añadirle frecuentemente ácido clorhídrico diluído hasta que el color amarillo del cromato se convierta en el anaranjado del bicromato, lo que tiene lugar tan pronto como exista un exceso de ácido. Al cabo de cuatro horas se deja enfriar el electrólito, se filtran los cristales de clorato que se forman y, después de secos, se pesan. De este peso y del cobre depositado en el culombímetro se deduce fácilmente el rendimiento de la corriente, pues, si bien, en el electrólito, después del enfriamiento, queda algo de clorato disuelto, este error está compensado por el cloruro potásico que impurifica la sal cristalizada.

Obtención del perclorato potásico. — La cuba electrolítica se preparará con el vaso de vidrio de un acumulador, dentro del cual se instala un serpentín de vidrio por el que circula una corriente de agua que debe mantener la temperatura del electrólito a 20° durante toda la operación. El ánodo será una laminita de platino de unos 10 cm.^{2} de superficie colocado entre dos cátodos del mismo metal y de las mismas dimensiones. En el circuito se instalará, como en los ejercicios anteriores, un amperímetro, un voltámetro de cobre y una resistencia variable. El electrólito está constituído por una disolución saturada en frío de clorato potásico. Se hace pasar una corriente de 5 amperios sin intercalar el culombímetro, con lo cual, el perclorato formado va saturando el electrólito; en el momento en que aparecen los primeros cristales de este cuerpo, del que a la temperatura de 20° sólo se disuelven 1,7 grs. en 100 cc., se pone en marcha el culombímetro y, después de electrolizar durante unas cinco horas, se corta el circuito, se filtra, lava y seca el perclorato depositado, se pesa el cátodo del culombímetro y se calcula el rendimiento.

Bibliografía especial sobre la electrólisis de los halogenuros alcalinos:

J. B. C. KERSHAW, *Die elektrolytische Chloratindustrie.*

M. SCHLÖTTER, *Elektrolytische Gewinnung von Brom und Jod.*

R. LUCION, *Elektrolytische Alkalichloridzerlegung mit flüssigen Metallkathoden.*

J. BILLITER, *Die elektrolytische Alkalichloridzerlegung mit festen Kathodenmetallen.*

CAPÍTULO XV

Reducción electrolítica

1. Teoría de la sobretensión del hidrógeno. — Hemos dicho ya que cuando una lámina de platino se halla sumergida, por un extremo en una atmósfera de hidrógeno y por el otro en un electrólito que contenga iones $H^{\cdot}$, se establece una diferencia de potencial entre el electrodo y la disolución, enteramente comparable a la que se origina entre un metal y la disolución de sus iones. Hay que admitir que el hidrógeno ocluído o disuelto por el platino adquiere propiedades metálicas; en efecto, en estas condiciones es capaz de precipitar la plata de una disolución de nitrato argéntico, y por otra parte, la aleación del paladio con el hidrógeno (el paladio puede obsorber mil veces su volumen de hidrógeno) tiene propiedades perfectamente metálicas. Si los metales tienen sus moléculas constituídas por un solo átomo, nada más natural que admitir una constitución monoatómica semejante para el hidrógeno disuelto en ellos. Por lo tanto, el potencial de un electrodo de hidrógeno vendrá dado por la expresión:

$$\varepsilon = 1{,}98 \times 10^{-4}\, T \times \log \frac{P_H}{p_{H^{\cdot}}} \qquad (1)$$

en la cual P_H representa la tensión de ionización del hidrógeno atómico y $p_{H^{\cdot}}$ la presión osmótica de los iones $H^{\cdot}$ en el electrólito. P_H depende de la concentración del hidrógeno atómico en el electrodo y, como se forma por la reacción limitada:

$$H_2 \rightleftarrows 2H$$

ha de depender también de la concentración del hidrógeno molecular y, por tanto, de la presión de éste en la atmósfera en que

se halla sumergido el electrodo. De estas consideraciones se deduce fácilmente que la expresión del potencial de un electrodo de hidrógeno, en función de la presión, P_{H_2}, que éste tenga en la atmósfera que le rodea, es:

$$\varepsilon = \frac{1{,}98 \times 10^{-4}}{2} T \times \log \frac{kP_{H_2}}{(p_{H^{\cdot}})^2} \qquad (2)$$

En todo caso el hidrógeno sólo manifiesta su f. e. m. cuando se halla disuelto en un metal capaz de disociarlo en sus átomos y es independiente de la cantidad de hidrógeno absorbido por el soporte. Así, por ejemplo, el hidrógeno absorbido por el carbón es completamente inactivo desde el punto de vista de la formación de un potencial.

En el capítulo IX se dijo que el potencial necesario para depositar hidrógeno sobre un electrodo depende de una manera muy notable de la naturaleza de éste, y llamábamos *sobretensión* a la diferencia entre la tensión de descarga del hidrógeno sobre un metal cualquiera y la que presenta sobre un electrodo de platino platinado. Este fenómeno de polarización química se ha pretendido explicar suponiendo que la ionización del agua no se verifica con velocidad infinita, por lo cual, alrededor del cátodo el electrólito se empobrece en los iones $H^{\cdot}$ que precipitan y, por tanto, aumenta la tensión necesaria para depositarlos, según se deduce de las fórmulas (1) y (2). Por ahora no hay ninguna prueba de que el fenómeno de la ionización no sea instantáneo y, además, si el empobrecimiento de los iones $H^{\cdot}$ determinase la sobretensión, este fenómeno sería independiente de la naturaleza del electrodo.

El producto de la descarga de los iones $H^{\cdot}$ en el cátodo ha de ser el hidrógeno atómico y, para que éste se desprenda en la forma gaseosa, debe transformarse antes en moléculas por la reacción:

$$2H^{\cdot} + 2\ominus = 2H \rightleftarrows H_2$$

que hemos expresado como un equilibrio químico porque, según hemos dicho, el hidrógeno ocluído por los metales presenta propiedades también metálicas y, por tanto, hay que admitir en él la presencia de hidrógeno atómico; la transformación de éste en moléculas gaseosas probablemente no se verifica directamente, sino por intermedio de hidruros metálicos inestables; los átomos de hidró-

geno se unen con el metal que constituye el electrodo formando un hidruro y éste se descompone inmediatamente en hidrógeno molecular y el metal. Si esto fuese realmente así, la concentración del hidrógeno atómico, que según la fórmula (1), determina el potencial del electrodo, dependería de la velocidad con que se formase y descompusiese el hidruro y, por tanto, quedaría perfectamente explicada la influencia que el metal de que está formado el electrodo tiene en la sobretensión. Tal es la *teoría química* de la sobretensión del hidrógeno.

Tan interesante como la anterior es la *teoría física* que puede resumirse de la manera siguiente: La adherencia del hidrógeno formado por la electrólisis es mayor sobre el cátodo que sobre el electrólito y, de aquí, el origen de una capa de gas, extremadamente delgada, a una presión que, en algunos casos, se calcula de 10^{40} atmósferas. Para formar esta capa gaseosa a una presión tan elevada se necesita un exceso de energía que equivale a la sobretensión. Por otra parte, el poder reductor de cátodo se explica teniendo en cuenta que con hidrógeno a presiones muy elevadas, se han conseguido realizar muchas reducciones que no tienen lugar con el hidrógeno molecular a la presión ordinaria.

Investigaciones de Helmholtz tienden a probar que la sobretensión es un fenómeno comparable al retraso en la ebullición de los líquidos; efectivamente, empleando un electrólito exento de todo gas, sólo se descompone con voltajes muy superiores a 1,68 voltios, tensión de descomposición del agua. Cuando la f. e. m. es muy grande, hay una súbita descomposición y la tensión baja instantáneamente a 1,68 voltios.

2. Reducción electrolítica. — Reducción es el proceso inverso al de la oxidación. Cuanto hemos dicho en el capítulo XII sobre la clasificación y la interpretación de las oxidaciones podríamos repetirlo aquí. Son reducciones la precipitación de un catión, el paso de un metaloide al estado de ión, la transformación de un catión a otro de valencia inferior o la de un anión a otro de valencia superior. A continuación damos un ejemplo de cada caso:

$$Cu^{\cdot\cdot} + 2 \ominus \rightarrow Cu$$
$$I + \ominus \rightarrow I'$$
$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + \ominus \rightarrow Fe^{\cdot\cdot}$$
$$Fe(CN)_6''' + \ominus \rightarrow Fe(CN)_6''''$$

En estas transformaciones parece no intervenir el hidrógeno, pues el resultado final es un cuerpo que sólo ha perdido una o varias cargas positivas. Sin embargo, pueden explicarse muy sencillamente suponiendo que han sido originadas por el hidrógeno que la corriente deposita en el cátodo, tal como indican las siguientes ecuaciones:

$$I + H \rightarrow H^{\cdot} + I'$$

$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + H \rightarrow H^{\cdot} + Fe^{\cdot\cdot}$$

en las cuales el hidrógeno atómico pasa al estado de ión a expensas de las cargas positivas perdidas por el cuerpo reducido. Esta interpretación, que nosotros admitiremos en lo sucesivo, permite englobar las reacciones anteriores en aquellas en que hay variación de la cantidad de oxígeno o de hidrógeno y, sobre todo, con la reducción de los cuerpos que, como muchas materias orgánicas, no pueden considerarse como electrólitos. Ejemplos de reducciones de esta clase son los siguientes:

$$HNO_3 + 8H \rightarrow NH_3 + 3H_2O$$

$$\underset{\text{nitrobenceno}}{C_6H_5NO_2} + 6H \rightarrow \underset{\text{anilina}}{C_6H_5NH_2} + 2H_2O$$

Siendo la reducción un fenómeno inverso al de la oxidación, la expresión de los potenciales será la misma para ambos, con la única diferencia del signo, que debe ser contrario. Por tanto, lo que hemos dicho en el capítulo XII nos excusa de ser más prolijos en este lugar.

3. Circunstancias de que depende el poder reductor del cátodo. Cada reducción exige un potencial catódico determinado; si es muy bajo con respecto al que da lugar al desprendimiento de hidrógeno molecular, la reducción, en general, se verifica con rendimientos cuantitativos. En estos casos, la mayor dificultad con que suele tropezarse es la oxidación que el producto de la reducción puede sufrir en el ánodo. Desgraciadamente, hasta hoy, no se conoce otro medio para evitarla que el empleo de un diafragma para separar el anólito del católito; un recurso análogo a la adición de cromato, que como sabemos, puede evitar la reducción en las operaciones oxidantes, falta por completo en la técnica de la reducción electrolítica.

Frecuentemente, el potencial necesario para realizar una reducción está muy próximo a la tensión de precipitación del hidrógeno. En este caso el rendimiento no puede ser cuantitativo, porque la reducción suele ir acompañada de un desprendimiento de hidrógeno más o menos importante. Generalmente el aumento de la temperatura eleva el rendimiento, porque acelera la velocidad con que el hidrógeno atómico reacciona con el cuerpo que se reduce.

Un papel muy importante en el rendimiento lo desempeña la densidad de corriente en el cátodo. En efecto, con ésta se eleva el potencial catódico y, por lo tanto, la probabilidad de alcanzar el potencial necesario para la reducción.

Con mucha frecuencia se utiliza la sobretensión que el hidrógeno presenta sobre los distintos metales de que puede estar constituído el cátodo. En general, los metales que presentan una sobretensión elevada pueden realizar muchas reducciones que serían imposibles empleando electrodos de platino. La influencia del metal es debida, en muchos casos, a una acción catalítica; así, por ejemplo, la reducción del ácido nítrico hasta amoníaco, que es muy difícil de realizar con electrodos de sobretensión elevada, puede llevarse a cabo con muy buenos rendimientos empleando un cátodo de cobre pulverulento; en este caso la reducción se verifica llanamente porque el cobre es capaz de hacerla de un modo puramente químico, sin el concurso de la corriente, y el único papel desempeñado por ésta consiste en ir precipitando el cobre que se disuelve al reducir el ácido nítrico.

4. Concentración de corriente. — En la electrólisis de cuerpos orgánicos son frecuentes las reacciones secundarias entre el producto de la reducción y el electrólito; si estas reacciones no se realizan instantáneamente, es natural que la importancia que tengan en el producto de la electrólisis dependa del tiempo que ésta haya durado. Si para reducir un litro de una disolución con un amperio se requiere una hora de electrólisis, para reducir dos litros con la misma intensidad se necesitarán dos horas; en el segundo caso el tiempo disponible para que se desarrollen las reacciones secundarias será mayor y, por tanto, la relación entre la cantidad del cuerpo formado en virtud de estas reacciones y la cantidad del producto primario de la reducción no transformado, también lo será. Vemos, pues, que la composición final del electrólito depende en estos casos, no sólo de los culombios empleados, sino también del volu-

men del electrólito y del tiempo que dure la operación o, en otras palabras, que los resultados de una electrólisis no son forzosamente los mismos cuando se hace pasar un amperio por un litro de electrólito durante una hora, que cuando se mantiene la misma intensidad durante dos horas sobre dos litros de la disolución, aun permaneciendo invariables la temperatura, la densidad de corriente y todos los demás factores que pueden intervenir en una electrólisis. De aquí la necesidad de indicar en muchos casos la relación entre el número de amperios y el volumen del electrólito que atraviesan, relación conocida con el nombre de *concentración de corriente* y que suele expresarse en amperios por litro. Por lo tanto, se tiene:

$$\text{Concentración de corriente} = \frac{\text{Intensidad}}{\text{Volumen del católito}}$$

En muchas electrólisis la concentración de corriente ha de ser muy elevada y como, por otra parte, la densidad de corriente es un factor que sólo puede hacerse variar entre límites muy estrechos, es preciso emplear cátodos de gran superficie sumergidos en un volumen pequeño de electrólito. En estos casos suele recurrirse al empleo de una cuba cilíndrica y un diafragma concéntrico, dentro del cual se coloca el ánodo, mientras el cátodo se arrolla a su exterior en el espacio anular que queda entre el recipiente y el diafragma, cuyo volumen puede ser tan pequeño como convenga.

5. Ejemplos inorgánicos de reducción. — Desde el punto de vista preparativo ofrece interés la reducción de algunos cationes. Su precipitación en el estado metálico será estudiada en algunos de los capítulos próximos.

Por reducción del ácido vanádico se obtienen las sales del vanadio tetravalente. De éstas se puede pasar fácilmente con un cátodo de platino a las derivadas del ión $V^{\cdot\cdot\cdot}$ cuya reducción posterior hasta $V^{\cdot\cdot}$ sólo es posible empleando un cátodo de plomo.

Análogamente pueden obtenerse los cationes de valencia inferior del niobio, molibdeno, uranio, titano, etc., que expresan las reacciones siguientes:

$$Nb^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2H = 2H^{\cdot} + Nb^{\cdot\cdot\cdot}$$

$$MoO_3 \rightarrow Mo^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} \rightarrow Mo^{\cdot\cdot\cdot}$$

Sales de uranilo, $UO_2 \rightarrow U^{\cdot\cdot\cdot\cdot} \rightarrow U^{\cdot\cdot\cdot}$

$$Ti^{\cdot\cdot\cdot\cdot} \rightarrow Ti^{\cdot\cdot\cdot}$$

Alguna de estas reacciones ofrece interés técnico desde el punto de vista de la reducción de muchos compuestos orgánicos. En efecto, si se añade a un electrólito una pequeña cantidad de una sal de vanadio, por la acción catódica es reducida inmediatamente y los iones $V^{\cdots}$ o $V^{\cdot\cdot}$ formados reducen, a su vez, con mucha energía los cuerpos orgánicos que, por ejemplo, por ser insolubles serían inatacables por el cátodo. El proceso catódico se invierte en este caso en mantener la sal de vanadio a un grado inferior de reducción.

Técnicamente ha adquirido alguna importancia la reducción del estaño tetravalente a su forma divalente. Las sales estannosas son enérgicos reductores de mucha aplicación; durante la reducción, la sal estannosa pasa a estánnica y ésta es reducida nuevamente por medio de la electrólisis. El proceso catódico, a la temperatura ordinaria, se invierte, no sólo en la reducción $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} \rightarrow Sn^{\cdot\cdot}$, sino también en la precipitación del estaño. Esta precipitación puede evitarse electrolizando a una temperatura elevada, en presencia de gran cantidad de ácido clorhídrico libre, circunstancias que aceleran la transformación: $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2\,H \rightarrow 2\,H^{\cdot} + Sn^{\cdot\cdot}$, y dificultan la descarga total de los iones $Sn^{\cdot\cdot}$ o $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$.

Los bisulfitos son reducidos fácilmente en el cátodo con formación de hidrosulfitos:

$$2HNaSO_3 + 2H \rightarrow Na_2S_2O_4 + 2H_2O$$

cuerpos muy empleados por sus enérgicas propiedades reductoras. Para evitar la transformación de los hidrosulfitos en bisulfito y tiosulfato,

$$2Na_2S_2O_4 + H_2O = 2NaHSO_3 + Na_2S_2O_3$$

favorecida especialmente por una concentración elevada del bisulfito, hay que operar enfriando enérgicamente y añadiendo el bisulfito por pequeñas porciones a medida que es transformado en hidrosulfito. Operando de esta manera se pueden obtener disoluciones bastante concentradas para sus aplicaciones ordinarias. Es éste uno de los casos en que la concentración de corriente desempeña importante papel en el rendimiento de la electrólisis, puesto que cuanto más tiempo dure ésta, es decir, cuanto menor sea la concentración de corriente, mayor será la fracción de hidrosulfito hidrolizada con arreglo a la última ecuación. También es muy fácil obtener el hidrosulfito cálcico con rendimientos ele-

vados, gracias a su poca solubilidad, empleando como electrólito una disolución del bisulfito de la misma base.

La reducción electrolítica del ácido nítrico da lugar a la formación de NO_2, NO, N_2O, N_2, NH_2OH y NH_3. Desde el punto de vista industrial el cuerpo cuya obtención ofrece mayor interés es la hidroxilamina, NH_2OH, que se lleva a cabo con un cátodo de plomo amalgamado y añadiendo el ácido nítrico gota a gota en el electrólito a medida que va progresando su transformación. La temperatura no debe pasar de 15°. Con un cátodo de cobre esponjoso la reducción es tan profunda que transforma todo el nitrógeno nítrico en amoníaco, hasta el punto de que en esta reacción se ha fundado un método analítico para determinar los nitratos. Según la reacción:

$$2KNO_3 + 16H + 2H_2SO_4 = K_2SO_4 + (NH_4)_2 SO_4 + 6H_2O$$

por cada molécula de nitrato potásico desaparece una molécula de ácido sulfúrico y, por tanto, para determinar la cantidad de aquél bastará hallar, por medio de una sencilla volumetría, la cantidad de ácido sulfúrico que después de la reducción haya desaparecido.

6. Reducción electrolítica de los derivados nitrados de la serie cíclica. — La reducción del nitrobenceno y de sus homólogos ha sido estudiada con mucha detención y ha adquirido una importancia industrial considerable. El número de cuerpos que pueden obtenerse por reducción de los derivados nitrados es muy grande; sin entrar en detalles sobre las condiciones en que cada uno de ellos puede obtenerse, vamos a explicar la marcha general de la reducción del nitrobenceno. El primer producto de la reducción es el nitrosobenceno, C_6H_5NO, cuerpo más fácil de reducir que el primero y que se transforma rápidamente en fenilhidroxilamina, C_6H_5NHOH. Esta en disolución aproximadamente neutra, con electrodos de estaño o de cobre, puede reducirse hasta anilina, $C_6H_5NH_2$, de manera que la serie principal de cuerpos formados directamente por reducción será:

$$C_6H_5NO_2 \rightarrow C_6H_5NO \rightarrow C_6H_5NHOH \rightarrow C_6H_5NH_2$$

De estos cuerpos, la fenilhidroxilamina presenta una capacidad de reacción muy elevada. En disolución ácida se transforma en pa-

ramidofenol, $C_6H_4\begin{smallmatrix}OH\ (1)\\NH_2\ (4)\end{smallmatrix}$, por isomerización. En disolución fuertemente alcalina reacciona, en cambio, con el nitrosobenceno, dando azoxibenceno:

$$C_6H_5NHOH + C_6H_5NO \rightarrow C_6H_5\text{-}\underset{\diagdown\ O\ \diagup}{N\text{-}N}\text{-}C_6H_5 + H_2O \qquad (1)$$

cuerpo que, a su vez, puede ser reducido electrolíticamente hasta formar hidrazobenceno, $C_6H_5NH\text{-}NHC_6H_5$. Este cuerpo reacciona fácilmente con el nitrobenceno que haya permanecido inalterado, y el producto de esta nueva reacción es una molécula de azoxibenceno y tres de azobenceno, $C_6H_5N=NC_6H_5$,

$$3C_6H_5NH\text{-}NHC_6H_5 + 2C_6H_5NO_2 \rightarrow 3C_6H_5N=NC_6H_5 + C_6H_5\text{-}\underset{\diagdown\ O\ \diagup}{N\text{-}N}\text{-}C_6H_5 + 3\,H_2O \qquad (2)$$

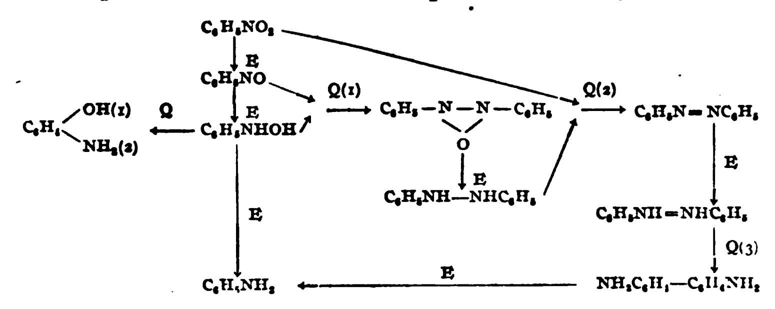
El azobenceno puede prepararse por este procedimiento porque en frío su reducción posterior es bastante difícil. En cambio, si cuando casi todo el nitrobenceno se ha reducido a azobenceno se continúa electrolizando en caliente y con una densidad catódica algo menor, este cuerpo sufre una reducción más profunda que lo transforma en hidrazobenceno. Electroquímicamente es casi imposible ir más lejos. Sin embargo, si a la disolución de hidrazobenceno se le añade ácido sulfúrico concentrado, sufre aquél una isomerización que le convierte en bencidina, $NH_2C_6H_4\text{-}C_6H_4NH_2$,

$$C_6H_5NH\text{-}NHC_6H_5 \rightarrow NH_2C_6H_4\text{-}C_6H_4NH_2 \qquad (3)$$

y este cuerpo puede ser reducido electrolíticamente hasta la anilina.

En el cuadro siguiente resumimos las diferentes fases de la reducción electroquímica del nitrobenceno. Cada transformación está representada por una flecha que lleva la letra E o Q según que corresponda a un proceso electroquímico o a una reacción puramente

química. Los números entre paréntesis indican, en este último caso, por cual de las reacciones explicadas tiene lugar.



7. Preparación de materias colorantes. — El número de patentes concedidas para la preparación electrolítica de materias colorantes o de las materias primeras con que se fabrican, es tan grande, que su descripción nos llevaría muy lejos del objeto que nos hemos propuesto al escribir este libro. Recordaremos solamente la transformación del índigo en índigo blanco mediante un electrólito que contiene bisulfito de sodio; el proceso primario en el cátodo consiste en la formación de hidrosulfito, cuerpo enérgicamente reductor, que transforma con mucha facilidad el índigo en índigo blanco.

8. Otras reducciones. — Los compuestos orgánicos y sus disoluciones, son, en general, muy malos conductores de la corriente. Para realizar la reducción del nitrobenceno hay necesidad de emulsionarlo o disolverlo en disoluciones de ácido sulfúrico, sosa cáustica, acetatos alcalinos, etc. según la reacción que deba presentar el electrólito. Lo mismo podemos decir de los demás casos de que tratamos a continuación.

Las acetonas que, como es sabido, son difícilmente reducidas por el cinc y el ácido acético, pueden serlo sin dificultad en el cátodo. Los productos de la reacción son distintos según las condiciones en que se opere, y la naturaleza de la acetona; en general, tienen lugar simultáneamente las reacciones siguientes:

$$2>CO + 2H \rightarrow >C(OH) - C(OH)< \quad \text{(pinacona)}$$

$$>CO + 2H \rightarrow >CH(OH) \quad \text{(alcohol secundario)}$$

$$>CO + 4H \rightarrow >CH_2 + H_2O \quad \text{(hidrocarburo).}$$

Esta última puede realizarse con rendimientos tan buenos, que constituye el fundamento del mejor método de preparación de algunos hidrocarburos. Cuando se emplea el plomo o el mercurio como electrodos, hay que tener en cuenta la posibilidad de que se formen metalalquilos, muy especialmente con el mercurio, por la volatilidad y toxicidad de sus derivados. Con una disolución de butanona en ácido sulfúrico al 30 por 100 y cátodo de mercurio puede prepararse con buen rendimiento el dimetilmercurio.

Los aldehidos son reducidos de una manera análoga a las acetonas; sólo debe procurarse evitar el empleo de electrólitos alcalinos por la facilidad con que se resinifican los aldehidos en presencia de los álcalis.

Los ácidos orgánicos, cuya reducción es tan difícil por los procedimientos puramente químicos, lo son cómodamente en el cátodo. Los productos de la reducción forman la serie:

$$\underset{\text{ácido}}{-C{\begin{smallmatrix}=O\\ -OH\end{smallmatrix}}} \rightarrow \underset{\text{aldehido}}{-C{\begin{smallmatrix}=O\\ -H\end{smallmatrix}}} \rightarrow \underset{\text{alcohol}}{-CH_2OH} \rightarrow \underset{\text{hidrocarburo}}{-CH_3}$$

El ácido oleico, $COOH - (CH_2)_7 - CH = CH - (CH_2)_7 - CH_3$, y las grasas que de él derivan, dan jabones poco consistentes; su transformación en ácido esteárico, $COOH - (CH_2)_{16} - CH_3$, puede realizarse electrolíticamente reduciéndolo con un cátodo de níquel y técnicamente ofrecería mucho interés, si no se hubiese resuelto más satisfactoriamente por un procedimiento catalítico, porque permite aprovechar para la fabricación de jabones y bujías esteáricas, grasas poco consistentes, muy ricas en oleina, cuyo valor industrial es más pequeño que el de las grasas formadas principalmente por la estearina.

PROBLEMA 39. — Determinar el número de culombios necesarios para reducir un kilogramo de ácido nítrico a amoníaco.

PROBLEMA 40. — Calcular la cantidad de hidrosulfito sódico que puede obtenerse con un amperio-hora.

PROBLEMA 41. — ¿Qué cantidad de anilina podrá prepararse con una corriente de dos amperios, durante diez horas, reduciendo electrolíticamente el nitrobenceno, con rendimiento teórico?

PROBLEMA 42. — Determinar el rendimiento de una corriente de 22 amperios, que en diez horas, ha formado 150 gramos de azobenceno por reducción del nitrobenceno.

Ejercicios prácticos. — *Preparación del azobenceno.* — En el circuito formado por una batería de 6 acumuladores, una resistencia graduable y un amperímetro, se dispone una cuba electrolítica constituída por un recipiente alto de vidrio de 1000 cc. de capacidad y, dentro del mismo, un vaso poroso de dimensiones apropiadas para que entre ambos quede un espacio de 250 cc. En el vaso poroso (compartimiento anódico) se vierte una disolución saturada de carbonato sódico y se deja hasta que comience a filtrar, para que los poros queden llenos de dicha disolución. En el mismo compartimiento se colocará un ánodo formado por una lámina de plomo arrollada en forma de cilindro. El católito se prepara disolviendo 20 grs. de nitrobenceno y 5 grs. de acetato sódico cristalizado en 169 cc. de alcohol de 96 grados y 40 cc. de agua y se dispone en el vaso exterior donde se halla el cátodo. Este se construye con una red de alambre muy fino de níquel que se arrolla en forma de cilindro, de diámetro algo superior al del vaso poroso, y se sujeta con un alambre grueso del mismo metal que sirve para empalmarlo en el circuito. Se calienta la cuba electrolítica en un baño de maría y se hace pasar una corriente de unos 18 amperios que se mantiene durante una hora. Este es el tiempo necesario para transformar con rendimiento teórico en azobenceno los 20 grs. de nitrobenceno. Hacia el final empieza a desprenderse hidrógeno en abundancia; entonces se reduce la corriente a cinco amperios y se continúa la electrólisis durante cinco minutos. Mientras pasa la corriente debe prescindirse de calentar el baño de maría, porque el calor desprendido al paso de la corriente basta para mantener la temperatura a que ha de operarse. Se repondrá el alcohol evaporado durante la electrólisis. Terminada ésta se vierte el católito en un matraz y se deja enfriar, haciendo pasar por él una corriente de aire durante media hora con el objeto de oxidar el hidrazobenceno. La mayor parte del azobenceno cristaliza. El resto puede separarse de la disolución alcohólica añadiéndole agua. Puede purificarse por cristalización en éter de petróleo.

Transformación del nitrobenceno en anilina. — El aparato electrolítico es análogo al del ejercicio anterior. Sin embargo, convendrá que entre el recipiente exterior y el vaso poroso quede un espacio de 500 cc. Además, el vaso poroso debe cerrarse con un tapón de corcho engrasado y provisto de un tubo de desprendimiento para alejar el cloro que se desprende durante la electrólisis en el ánodo y que podría combinarse con la anilina formada. Los electrodos son

iguales a los de la práctica anterior. En el compartimiento catódico se dispondrá un agitador. El católito, que se coloca en el espacio comprendido entre los dos recipientes, consiste en una disolución de 20 grs. de nitrobenceno y 1 gr. de cloruro estannoso en 35 cc. de alcohol, 330 cc., de agua y 70 grs. de ácido clorhídrico concentrado. El anólito es una disolución al 10 por 100 de ácido sulfúrico que se vierte en el vaso poroso. Se hace pasar una corriente de 16 amperios durante una hora y luego se baja la intensidad hasta 10 amperios y se continúa la electrólisis durante otra hora, después de los cual se retira el líquido anódico, se filtra, se evapora el alcohol, se alcaliniza y se destila en una corriente de vapor de agua. El líquido destilado se evapora, se extrae el residuo con éter y se obtiene la anilina por evaporación de éste. Durante la electrólisis se mantiene la cuba a una temperatura de unos 50 grados y se agita de tanto en tanto el católito, especialmente, hacia el final. El objeto del cloruro estannoso añadido al electrólito es el siguiente: al electrolizar se deposita estaño metálico en el cátodo en una forma esponjosa; el estaño en este estado actúa como un cátodo mucho más activo que el níquel, desde el punto de vista de la reducción.

CAPÍTULO XVI

Electrólisis del agua

1. Consideraciones generales. — Económicamente la obtención de hidrógeno y de oxígeno por electrólisis del agua sólo es posible cuando en el lugar en que deben emplearse estos gases se disponga de energía eléctrica barata y, en cambio, resulte caro el transporte. En efecto, el oxígeno se obtiene hoy ventajosamente por la destilación fraccionada del aire líquido, y el hidrógeno constituye un subproducto muy barato de muchas industrias electroquímicas.

Estas condiciones económicas, tan desfavorables, excluyen la posibilidad del empleo de electrodos de platino. Por tanto, los únicos electrólitos que pueden ser empleados son las disoluciones de hidróxidos y carbonatos alcalinos y el ácido sulfúrico. Este último es ventajoso desde el punto de vista de la conductividad específica que, para disoluciones al 30 por 100, presenta un máximo muy notable correspondiente a 0,7388 ohmios recíprocos por centímetro. Sin embargo, la energía que se ahorra en virtud de esta superior conductividad, no compensa la pérdida que ocasiona el empleo forzoso de electrodos de plomo, sobre cuyo metal, tanto el oxígeno como el hidrógeno, presentan una elevada sobretensión de descarga (véase las tablas del capítulo IX) y por tanto, la electrólisis del agua exige una tensión muy grande.

Para aprovechar la ventaja de las pequeñas sobretensiones que presentan los electrodos de hierro y de níquel, sólo cabe emplear como electrólito las disoluciones de hidróxidos y carbonatos alcalinos. La máxima conductividad de las disoluciones de sosa cáustica (0,3463 ohmios recíprocos por centímetro) corresponde a la concentración del 15 por 100. Con la potasa cáustica se tiene un máximo de 0,5434 ohmios para la concentración del 29,4 por 100.

Los electrodos de hierro y de níquel resisten mucho tiempo en los electrólitos alcalinos en virtud de la pasividad que rápidamente adquieren. Sin embargo, hay que evitar la presencia de cloruros o de sulfatos porque los iones Cl' y SO_4'' facilitan el ataque y, como estos cuerpos existen en casi todas las aguas potables, en muchos casos es preciso emplear agua destilada. Naturalmente, los álcalis con que se prepare el electrólito tendrán que ser lo más puros posible. Si no se dispone de agua destilada, hay que resignarse a emplear electrodos de hierro que, por su bajo coste, pueden ser cambiados con frecuencia.

Una de las dificultades mayores con que se ha tropezado en la construcción de los aparatos para la electrólisis del agua consiste en la separación de los gases que se desprenden en los electrodos, porque se emulsionan en el electrólito y pasan a través del diafragma con mucha facilidad. Como la mezcla de hidrógeno y de oxígeno es explosiva entre límites muy dilatados, se comprende la necesidad de obtener estos cuerpos en estado de la mayor pureza posible. En este concepto, los electrólitos formados por ácido sulfúrico presentan sobre los alcalinos la ventaja de que en ellos el hidrógeno se desprende en grandes burbujas que suben a la superficie del líquido sin emulsionarse.

2. Construcción de las cubas electrolíticas. Aparato de Garuti (figura 28). — Consiste en una caja de hierro, *A*, forrada con planchas de madera, *B*, para evitar la pérdida de calor, en cuyo interior se halla una campana, *C*, dividida en una serie de compartimientos por medio de láminas de palastro, *L*, agujereadas en su parte inferior. Cada uno de estos compartimientos contienen alternativamente un ánodo y un cátodo, *a* y *c*, formados por una lámina de palastro a cuyo alrededor se arrollan varias cuerdas de amianto, *R*, con objeto de que no puedan ponerse en contacto con la campana, si durante la electrólisis se combasen. Los compartimientos que contienen un ánodo están en comunicación con el tubo *M*, por donde se desprende el oxígeno. Análogamente, los compartimientos catódicos comunican con el tubo abductor del hidrógeno, *N*. Los electrodos del mismo signo se hallan unidos por debajo de la campana con el polo correspondiente del generador. La corriente pasa de uno a otro electrodo a través de los agujeros de que están provistas las láminas *L*. Para que éstas no actúen de electrodo bipolar es preciso que la tensión entre los bornes del aparato sea in-

ferior al doble de la tensión de descomposición del agua, manteniéndose, generalmente, a unos 3 voltios. Como electrólito se emplea una disolución al 25 por 100 de hidróxido potásico. El hidrógeno obtenido con este aparato tiene una pureza del 98,9 por 100 y el oxígeno del 97 por 100.

Aparato de Schuckert y Co. — Este aparato se distingue del anterior por ser independientes cada uno de los compartimientos que contienen los electrodos. Consta de una caja colocada dentro de otra mayor de madera, llena de arena, para evitar la pérdida de

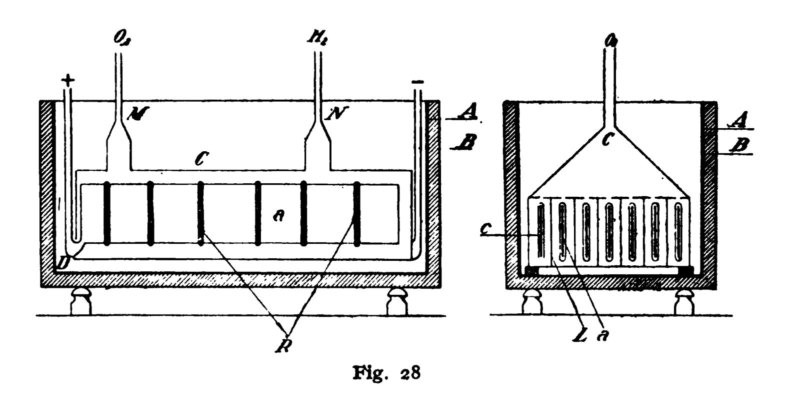


Fig. 28

calor por radiación. Dentro de la caja interior están sumergidas un número variable de campanas rectangulares, aisladas unas de otras y apoyadas en los bordes de la caja exterior de madera. Estas campanas llevan en su interior alternativamente un cátodo y un ánodo de hierro más altos que las campanas. Para cada metro cúbico de hidrógeno y la mitad de este volumen de oxígeno son necesarios de 6 a 7 kilovatios-hora.

Aparato de Schoop. — Pertenece al mismo tipo que los anteriores con la única diferencia de que las campanas están formadas por cilindros de caolín y los electrodos son tubos metálicos (de plomo, cuando se emplea como electrólito una disolución de ácido sulfúrico) perforados, que sirven al mismo tiempo de tubos abductores. Cada aparato contiene un número par de campanas montadas en derivación.

Aparato de O. Schmidt. — En este aparato los electrodos son bipolares y tiene la ventaja sobre los anteriores de ocupar mucho

menos espacio y de permitir el empleo de la corriente industrial de 110 voltios con un solo aparato. Esquemáticamente está representado en la figura 29 y consta de una serie de electrodos de fundición, *A*, separados unos de otros por diafragmas de amianto, cuyas orillas son de caucho. Los marcos de cada electrodo y cada diafragma están atravesados por tres agujeros, *N*, *M* y *B*, de manera que al superponerse forman otros tantos tubos. Por el inferior, *B*, llega la disolución que se ha de electrolizar y penetra en cada comparti-

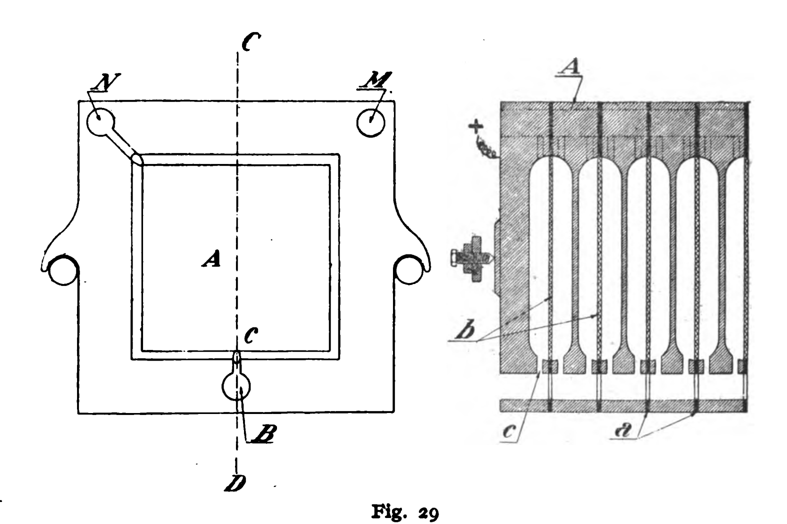


Fig. 29

miento por la abertura *c*. Los otros dos constituyen los tubos abductores del hidrógeno y del oxígeno, para lo cual cada marco está provisto de aberturas por las cuales se establece la comunicación de todos los compartimientos situados a la derecha de los electrodos con la canal *N* y de todos los de la izquierda con la canal *M*. Electrodos y diafragmas se hallan montados como las placas de los filtro-prensas y, por tanto, apretados unos contra otros por medio de un tornillo de presión. Los dos electrodos extremos se hallan unidos a los polos del generador, de manera que la corriente pasa de uno a otro a través de los diafragmas y de cada uno de los electrodos intermedios que actúan, por una de sus caras, de ánodo y por la otra de cátodo. Como electrólito se emplea una

disolución de carbonato potásico al 10 por 100. El oxígeno tiene una riqueza del 97 por 100 y el hidrógeno contiene el 1 por 100 de oxígeno; ambos gases pueden obtenerse ccmpletamente puros haciéndolos circular por un tubo de porcelana al rojo o por amianto platinado, con lo cual se provoca la combinación de las impurezas con el oxígeno o el hidrógeno.

3. Formación de agua oxigenada en el cátodo. — En los capítulos anteriores hemos dicho ya que en el ánodo pueden formarse cantidades pequeñas de agua oxigenada. También hemos visto que este cuerpo se prepara en la actualidad por hidrólisis del ácido persufúrico, cuerpo que se obtiene electrolíticamente. Aunque, por ahora, no parece posible realizarla en escala industrial, es muy notable la reducción del oxígeno molecular en el cátodo que conduce a la formación de agua oxigenada:

$$O_2 + 2H^{\cdot} + 2\ominus \rightarrow H_2O_2$$

Electrolizando con diafragma y cátodo de mercurio una disolución de ácido sulfúrico y haciendo llegar al compartimiento catódico una corriente de oxígeno, se obtiene agua oxigenada con un rendimiento que, en los primeros momentos de la electrólisis, es casi cuantitativo. Se comprende que la concentración máxima no pueda ser muy grande, porque el agua oxigenada es reducida fácilmente en el cátodo. Operando con oxígeno a la presión de 100 atmósferas se pueden preparar disoluciones que contienen el 2 por 100 de agua oxigenada con sólo dos voltios y con un rendimiento del 87 por 100, lo cual corresponde a un rendimiento energético muy grande (1).

(1) F. Fischer y O. Pries; Ber. d. D. chem. Ges., **46**, 698 (1913); D. R. P. 266,516 (1912).

CAPÍTULO XVII

PRECIPITACIÓN CATÓDICA DE LOS METALES Y SUS APLICACIONES. GALVANOSTEGIA Y GALVANOPLASTIA

1. Precipitación de los metales en el cátodo. — La precipitación de un metal en el cátodo puede considerarse como una reducción y, por tanto, debería atribuirse al proceso secundario que tiene lugar a expensas del hidrógeno depositado por la corriente:

$$Me^{\cdot} + H \rightarrow H^{\cdot} + Me$$

Sin embargo, suele considerarse como un proceso primario:

$$Me^{\cdot} + \ominus \rightarrow Me$$

a pesar de que casi siempre va acompañada de una polarización química notable, muy difícil de explicar si la precipitación del metal consistiese simplemente en la descarga de un catión.

Esta polarización química desempeña gran papel en los fenómenos catódicos, puesto que, en muchos casos, origina una sobretensión tan grande, que permite invertir el orden en que los diferentes metales contenidos en una disolución deberían precipitar, según los potenciales electrolíticos de cada uno de ellos. En efecto, si en una disolución rica en iones $H^{\cdot}$ existe un metal cuya tensión de precipitación es inferior a la del hidrógeno, sólo el metal debe precipitar en el cátodo, pero si esta precipitación va acompañada de una polarización notable, como en el caso del cobre en los electrólitos cianurados, a poco que se fuerce la densidad de corriente, se alcanza la tensión de precipitación de los iones $H^{\cdot}$ y en este momento, junto con el depósito metálico, se obtiene un abundante

desprendimiento de hidrógeno. En otros casos puede pasar todo lo contrario, es decir, que es posible precipitar un metal que presenta una tensión de precipitación superior a la del hidrógeno, aun en disoluciones notablemente ácidas, cuando la sobretensión de este gas sobre el metal es suficientemente elevada. Al estudiar la precipitación de cada metal veremos de qué manera pueden aprovecharse estos fenómenos.

La precipitación simultánea de dos metales, es decir, la formación de aleaciones en el cátodo, es posible en muchos casos. Para ello nos valemos de la posibilidad de hacer variar la tensión de precipitación de los metales variando la concentración de sus iones. En general, no basta el empleo de disoluciones más o menos concentradas de una sal, porque la solubilidad de éstas tiene un límite demasiado pequeño, si lo que se desea es obtener una máxima concentración de los iones y, en cambio, si para disminuir esta concentración diluyésemos excesivamente la sal, nos encontraríamos con una tensión de polarización tan grande que imposibilitaría la formación regular de una aleación. El artificio para disminuir la concentración de los iones de un metal sin que la concentración de la parte no disociada llegue a ser demasiado pequeña, consiste en la formación de complejos. Así, por ejemplo, para obtener un depósito de latón se emplea un electrólito formado por los cianuros complejos de cobre y de cinc, en el cual la concentración de los iones de este último metal, es tan grande con respecto a la de los iones $Cu^{\cdot}$, que las tensiones necesarias para depositarlas se igualan a pesar de estar muy distantes en la escala de los potenciales electrolíticos.

El fenómeno del depósito de un metal en el cátodo es enteramente comparable al de la cristalización. En efecto, los metales obtenidos electrolíticamente presentan siempre una estructura marcadamente cristalina y, en algunos casos, es posible obtener grandes cristales perfectamente formados. Los átomos metálicos se depositan en el orden y configuración que exige su simetría cristalina, del mismo modo que las moléculas de una sal que cristaliza.

La estructura del depósito catódico y, por tanto, sus propiedades mecánicas, dependen casi exclusivamente de la forma en que tiene lugar la cristalización. Cuando se forman cristales extremadamente pequeños y separados, el metal toma un aspecto pulverulento y oscuro. Si los cristales, siendo aun pequeños, forman una masa compacta, el depósito puede ser tan brillante como un espejo.

Muchos metales presentan marcada tendencia a formar grandes cristales que crecen rápidamente hacia el ánodo hasta originar un corto circuito; tal es el caso del plcmo en la mayoría de sus sales sencillas.

Es evidente que el tamaño de los cristales depende, no sólo de la facilidad mayor o menor con que se desarrollan, sino también del número de núcleos cristalinos; cuando éste sea muy grande, el número de cristales formados en la unidad de superficie lo será también y el depósito presentará forzosamente una estructura finamente cristalina. Por el contrario, pocos núcleos y una gran facilidad en el crecimiento conduce a la formación de grandes cristales.

Una densidad de corriente elevada en un electrólito concentrado produce casi siempre precipitados compactos y finamente cristalinos. Cuando el electrólito está muy diluido se obtiene un metal pulverulento y, en el caso de la plata y del cobre, muchas veces, completamente negro. La agitación del electrólito favorece la formación de depósitos compactos, porque impide el empobrecimiento del líquido que rodea al cátodo. De una manera análoga, y por razón semejante, influye la temperatura.

La naturaleza del electrólito tiene grande influencia en la estructura del precipitado catódico. En general, en las disoluciones de sales complejas se obtienen metales compactos y de estructura finamente cristalina. Es muy notable la influencia de la presencia en el electrólito de pequeñas cantidades de coloides, tales como la gelatina, agar-agar, peptonas, caseina, etc. que dificultan enormemente la formación de grandes cristales y originan, en muchos casos, depósitos especulares; en general, comunican una marcada fragilidad al metal. De manera análoga pueden actuar las suspensiones de ciertos líquidos insolubles, como el sulfuro de carbono, aceite de clavos, etc.

2. Galvanostegia y Galvanoplastia.— Los metales depositadcs electrolíticamente en el cátodo forman sobre éste una capa compacta que lo recubre uniformemente. Si el metal depositado se retira posteriormente del cátodo, se obtiene una reproducción negativa de la superficie de éste y si, por el contrario, se procura que aquél se adhiera enérgicamente sobre el electrodo, el depósito metálico puede servir para darle una apariencia nueva, preservándola de la acción de los agentes químicos o mecánicos. Estas dos aplicaciones constituyen el objeto de la Galvanoplastia y de la Gal-

vanostegia, dos ramas de la Electroquímica industrial que en la actualidad presentan una importancia extraordinaria. Para hacernos cargo de ello bastará recordar que, sólo en 1914, estas industrias depositaron galvánicamente unas 15000 toneladas de diversos metales. La Galvanostegia se ocupa en los procedimientos que permiten recubrir electrolíticamente con un metal, los más variados objetos. La Galvanoplastia se ocupa en la reproducción en metal de un modelo, mediante la corriente eléctrica. El origen de la Galvanostegia se debe a Brugnatelli, que en 1805 descubrió el dorado galvánico mediante una disolución cianurada. Jakoby, en 1838, inició la Galvanoplastia al observar que el cobre depositado sobre el polo positivo de las pilas Daniell reproducía fielmente en negativo todos los detalles del electrodo. Una nueva época en el desarrollo de la Galvanostegia fué iniciada por Böttger al descubrir el niquelado.

3. Preparación de los objetos para la Galvanostegia. — El objeto que se quiere recubrir ha de presentar una superficie completamente limpia y, generalmente, lisa o brillante. Pequeñas cantidades de grasa o de óxido, que nunca faltan en las piezas al salir de las manos del mecánico, impiden que el depósito metálico se adhiera de una manera sólida. Los objetos necesitan, pues, estar preparados mediante una serie de operaciones mecánicas y químicas, variables según su naturaleza y el fin a que se destinan. En al imposibilidad de describir con detalle estas operaciones, lo que nos llevaría muy lejos del objeto a que dedicamos este libro, nos limitaremos a considerar algunos casos particulares. Supondremos primero que se trata de niquelar un objeto de fundición. Tal como éstos salen del molde presentan una superficie rugosa y recubierta de óxido; para prepararlos se les sumerge, ante todo, en un baño de ácido sulfúrico al 10 por 100, contenido en una cuba de gres, de madera, o de hierro forrado de plomo. Generalmente, se opera en frío y bastan de 10 a 30 minutos para disolver la capa de óxido y alejar las partículas sólidas, tales como los granos de arena, que pudiesen estar adheridas a la superficie; puede acelerarse esta operación realizándola en caliente, para lo cual se disponen en el fondo de la cuba unos serpentines de plomo por los cuales circula una corriente de vapor. Los objetos lavados se trabajan en una rueda de esmeril para quitarles las rebarbas e igualar la superficie, que se afina posteriormente en una máquina de esmerilar provista de

unos discos de madera, en cuya superficie va pegada con cola una correa de cuero que se embadurna con una mano de cola y polvos de esmeril. Se tienen varios discos preparados con esmeril, de gruesos cada vez menores, para llegar a obtener una superficie completamente lisa, que finalmente se acaba en cepillos circulares con una pasta de esmeril muy fino y cola. Los objetos pequeños, después del ataque por el ácido sulfúrico, se tratan con arena de cuarzo en un tambor rotatorio, que se hace girar hasta que se consiga el aspecto deseado para la supercfiie de los objetos que van a niquelarse. En las grandes fábricas se usan con frecuencia los sopladores de chorro de arena, con los cuales se proyecta este cuerpo, o polvo de vidrio, sobre el objeto que se quiere limpiar mediante una corriente de aire o de vapor. El pulimento final se da con una rueda de trapos, constituida por una serie de trozos de lona de forma circular y con una pasta de esmeril y ácido esteárico.

Antes de introducirlos en la cuba electrolítica se someten los objetos a un desengrasado que puede hacerse con bencina, lechada de cal, una disolución hirviendo de sosa cáustica o carbonato potásico, o haciéndolos servir de cátodo en una disolución de carbonato de sosa que contiene 100 grs. de cristales de sosa por litro y un ánodo de hierro; al paso de la corriente se forma hidróxido sódico en el cátodo que disuelve las grasas y, al mismo tiempo, el hidrógeno desprendido favorece la separación de las impurezas.

Los objetos de cobre o de alguna de sus aleaciones se tratan casi siempre químicamente en un baño que contiene ácido nítrico. Si se quiere que el objeto después de atacado presente una superficie brillante, se emplea un baño preparado adicionando a un volumen de ácido nítrico otro de ácido sulfúrico y un poco de hollín, que produce ácido nitroso; cuando la mezcla se ha enfriado, se le añaden pequeñas cantidades de cloruro sódico hasta que; ensayándola con una lámina de cobre, dé los resultados apetecidos. La superficie mate se consigue en un baño, que generalmente se emplea en caliente, constituído por una mezcla en partes iguales de ácido nítrico y ácido sulfúrico saturada de sulfato de cinc, a la que, después de fría, como a la anterior, se le añade un poco de sal común. Los objetos permanecen muy poco tiempo en estos baños y luego se lavan con agua corriente y se llevan a la cuba electrolítica. Los objetos barnizados se limpian previamente en una disolución hirviendo de sosa cáustica.

4. Cubas electrolíticas.—Si el electrólito no es muy ácido, pueden emplearse cubas de una madera resinosa o impregnada de parafina. Muchas veces se forran interiormente con planchas de plomo. También se utilizan cubas de gres, especialmente cuando debe operarse en caliente, si bien en este caso dan mejores resultados las de porcelana, que son mucho más caras, pero que resisten mejor la acción del electrólito. En los bordes de estas cubas se disponen dos conductores de cobre, sobre uno de los cuales se apoyan los soportes de este mismo metal a que van colgados los ánodos y sobre el otro, los objetos que se han de recubrir.

Generalmente, los ánodos están constituídos por el mismo metal que se ha de depositar y su disolución permite mantener constante la composición del electrólito; se disponen simétricamente a ambos lados del objeto a fin de que éste se cubra uniformemente.

Como los baños no pueden montarse en serie, debe disponerse de un generador eléctrico de baja tensión, a menos que no importe perder mucha energía en las resistencias necesarias para rebajar el voltaje. Actualmente se construyen dínamos para 3-5 voltios, que es el voltaje máximo que puede requerir una cuba electrolítica.

5. Consideraciones generales sobre la constitución de los electrólitos. — Al tratar de cada metal en particular daremos la composición más adecuada para su depósito electrolítico. En este lugar sólo queremos hacer algunas consideraciones generales, que nos permitirán comprender, en cada caso, las condiciones que debe reunir un buen electrólito.

Para obtener depósitos lisos y compactos raramente pueden emplearse sales simples de los metales; generalmente se emplean disoluciones de sales complejas, como los cianuros dobles, fluosilicatos, etc.

Es esencial que el depósito se reparta uniformemente por toda la superficie del objeto, condición que es difícil de satisfacer, porque, como se sabe, la corriente tiende a pasar de preferencia por los bordes del electrodo, donde se deposita una cantidad mayor de metal. Este inconveniente adquiere proporciones todavía mayores cuando el objeto presenta aristas y salientes muy vivos. Teórica y prácticamente se ha demostrado que la corriente se reparte uniformemente por los electrodos cuando el electrólito presenta poca resistencia eléctrica; de aquí el empleo en muchos baños de sales neutras fuertemente ionizadas, tales como los sulfatos y cloruros

de los metales alcalinos, de amonio y de magnesio. Otro artificio consiste en el empleo de sales complejas, de las que los metales se depositan con una polarización química elevada, de tal modo que la tensión necesaria para su precipitación crece mucho con la densidad de corriente y, por tanto, si en algún sitio tiende a establecerse una densidad muy grande, la elevación del potencial catódico en aquel punto obliga a la corriente a pasar por los otros sitios donde el depósito se realiza más lentamente. En algunos casos no basta el empleo de estos medios para depositar el metal en las hoquedades profundas y se recurre al uso de ánodos que penetran en ellas.

Los objetos de pequeñas dimensiones, que económicamente no pueden ser tratados uno a uno, se metalizan en tambores de un material aislante provisto de agujeros y medio sumergidos en el electrólito. En su interior se disponen unos alambres de cobre unidos al polo negativo del generador eléctrico, que establecen el contacto con los objetos; dando al tambor un movimiento de rotación se consigue que éstos queden uniformemente recubiertos.

6. **Galvanoplastia.** — La galvanoplastia comprende dos operaciones esencialmente distintas; la primera consiste en la obtención y preparación del molde o negativo, y la segunda tiene por objeto recubrir a éste con el metal de que se quiera obtener el positivo. Generalmente, para esto último, se emplean baños ácidos de sulfato de cobre, que describiremos al tratar de la electrometalurgia de este metal. En este lugar nos ocuparemos únicamente en la preparación del molde. Estos pueden hacerse de cera, yeso, gutapercha, gelatina o de una aleación fusible; en cada caso se escoge el material más adecuado a la naturaleza del cuerpo que se desee reproducir.

Los moldes de cera se obtienen fundiendo ésta y comprimiéndola, cuando todavía está algo blanda, con el objeto que se va a reproducir. Para ello suelen emplearse prensas de mano o hidráulicas que permiten operar a presiones elevadas. Después de la solidificación total se separa el molde finamente detallado, se le sujeta con un alambre de cobre que sirve de conductor y se le recubre con una capa de plombagina con el auxilio de un pincel fino. Después de lavada con alcohol, la superficie del molde adquiere una conductividad suficiente para que el cobre se deposite rápida y uniformemente en el baño galvanoplástico. Cuando la capa metálica ha

adquirido un espesor suficiente, se separa del molde calentándolo suavemente, se dispone sobre una superficie horizontal de material refractario y sobre la cara posterior se deposita un trozo de soldadura de plomeros que se funde con el dardo del soplete. De esta manera, con una cantidad relativamente pequeña de cobre se obtiene una reproducción consistente.

Los moldes de yeso se preparan con una papilla de este cuerpo que se extiende por capas sobre el original y luego se deja fraguar. La separación del molde y del objeto no ofrece dificultad si previamente se ha tomado la precaución de engrasarlo. El molde se seca en una estufa, se introduce en parafina fundida y se hace conductor como en el caso de los moldes de cera.

Cuando el objeto que se quiere reproducir presenta relieves muy profundos, se prepara el molde con una disolución caliente de gelatina a la que se añade una pequeña cantidad de glicerina. Después de la solidificación, el molde presenta cierta elasticidad que permite separarlo del original aunque éste presente un relieve muy complicado. La gelatina se disolvería en el baño electrolítico si no se tomase la precaución de insolubilizarla por curtimiento; para ello se sumerge en una disolución de bicromato potásico, se expone a la luz natural durante algún tiempo y se lava, después de lo cual se sujeta con alambres de cobre y se hace conductora como en los casos anteriores.

Los moldes de gutapercha se obtienen de una manera análoga a los de cera. Para ablandar la gutapercha se le amasa en agua caliente.

La galvanoplastia se aplica muchas veces a la reproducción de clisés tipográficos. Para ello se emplean moldes de cera y aparatos que recubren rápida y perfectamente su superficie con plombagina para hacerlos conductores. El positivo se hace siempre con cobre, porque éste es el único metal que puede depositarse rápidamente sobre moldes no metálicos, si bien, en la actualidad, se ha conseguido depositar también el níquel mediante los baños que describiremos en el lugar correspondiente.

El cobre electrolítico, a pesar de ser mucho más duro que el cobre ordinario, no resiste muy largas tiradas, especialmente cuando se requiere gran fineza en los detalles, como pasa en la impresión de billetes de banco y otros papeles fiduciarios. En este caso se recurre al llamado *acerado* de los clisés que consiste en recubrirlos de una ligera capa de hierro electrolítico, cuya dureza es com-

parable, si no mayor, a la del acero. También se emplea ventajosamente el niquelado. En ambos casos pierde el clisé algo de su finura, porque el depósito de hierro o de níquel no puede ser demasiado delgado. De aquí, las tentativas para obtener directamente los clisés por depósito electrolítico de hierro o de níquel, cuestión perfectamente resuelta en nuestros días empleando moldes de aleaciones metálicas fácilmente fusibles y aun con los ordinarios de cera. De los electrólitos con que puede llegarse a estos resultados hablaremos más adelante.

7. Metalización de cuerpos malos conductores. — La metalización de cuerpos malos conductores de la electricidad puede hacerse exponiéndolos a una corriente de un gas neutro que arrastra el vapor del metal que queremos depositar. Electrolíticamente el problema se resuelve haciendo conductora la superficie del objeto. Para ello se puede recurrir al siguiente procedimiento: se prepara una disolución de 1 gramo de nitrato argéntico en 10 cc. de agua y se le añade amoníaco hasta redisolución del precipitado que se forma al principio y luego, alcohol hasta obtener 50 cc. de la disolución.. El objeto que se quiere metalizar se humedece con este líquido y después de seco se coloca dentro de un recipiente al que se hace llegar una corriente de ácido sulfhídrico. Al cabo de poco tiempo el objeto queda recubierto de una capa de sulfuro argéntico, que le hace conductor, y puede llevarse al baño galvanoplástico de sulfato de cobre para depositar la cantidad de este metal que se desee. Otro procedimiento para hacer conductor un objeto consiste en darle una ligera mano de barniz y aplicarle luego plombagina con un pincel.

Bibliografía sobre Galvanoplastia y Galvanostegia:

W. PFANHAUSER, *Die elektrolytische Metallniederschläge.*
G. LANGBEIN, *Handbuch der elektrolytische Metallniederschläge.*

CAPÍTULO XVIII

ELECTROMETALURGIA DEL COBRE

1. Precipitación catódica y disolución anódica del cobre. — Recordemos que el cobre da iones monovalentes y divalentes, y que entre ellos y el cobre metálico se establece el equilibrio:

$$Cu + Cu^{\cdot\cdot} \rightleftarrows 2Cu^{\cdot} \qquad (1)$$

Además, en una disolución que contenga los iones cuprosos y los cúpricos, según hemos visto en el capítulo XI, pueden tener lugar las tres reacciones electroquímicas siguientes, que representamos sólo para el cátodo:

$$Cu^{\cdot\cdot} + \ominus \rightarrow Cu^{\cdot} \qquad (2)$$

$$Cu^{\cdot\cdot} + 2\ominus \rightarrow Cu \qquad (3)$$

$$Cu^{\cdot} + \ominus \rightarrow Cu \qquad (4)$$

Los potenciales que requieren cada una de estas transformaciones son iguales entre sí cuando las concentraciones de los iones $Cu^{\cdot}$ y $Cu^{\cdot\cdot}$ corresponden a las del equilibrio (1). Cuando no se cumple esta condición, el proceso que requiere menor potencial es el que lleva el electrólito hacia el equilibrio. Por tanto, si electrolizamos una disolución de sulfato cúprico exenta de sal cuprosa, en los primeros momentos, ha de tener lugar en el cátodo la reacción (2) para que la formación de iones cuprosos por reducción de los cúpricos introduzca en el electrólito los iones $Cu^{\cdot}$ que exige el equilibrio (1). A la temperatura ordinaria, en una disolución de sulfato cúprico, por cada ión-gramo de cobre monovalente han de existir 5900

iones-gramo de cobre divalente, de manera que la cantidad de iones $Cu^{\cdot}$ formados por la reacción (2) sería muy pequeña, si éstos no desapareciesen a medida que se forman en virtud de la hidrólisis:

$$H_2O + Cu_2SO_4 \rightleftarrows Cu_2O + H_2SO_4 \qquad (5)$$

que en una disolución neutra tiene mucha importancia. En este caso se forman cantidades de óxido cuproso en el cátodo y el metal obtenido es muy impuro; además el aumento de peso es mucho mayor que el calculado por la ley de Faraday. De aquí la necesidad de operar con disoluciones que contienen un exceso de ácido sulfúrico, no sólo con los líquidos que se emplean en los culombímetros de cobre, sino también en los electrólitos que sirven para obtener depósitos galvanoplásticos y para la afinación del cobre. La reacción (5) se verifica mucho mejor en caliente que en frío, de suerte que electrolizando a la temperatura de ebullición del electrólito puede invertirse toda la corriente catódica en la formación de óxido cuproso, a no ser que se halle presente una gran cantidad de ácido sulfúrico libre o se emplee una densidad catódica muy elevada.

Un ánodo de cobre puro se disuelve emitiendo iones divalentes. Sin embargo, al mismo tiempo se forman iones cuprosos a una concentración mayor que la que corresponde al equilibrio (1) y éstos se transforman en iones divalentes y cobre metálico por la reacción:

$$2Cu^{\cdot} \rightarrow Cu^{\cdot\cdot} + Cu$$

El cobre, así formado, queda adherido al ánodo en forma pulverulenta y se disuelve con dificultad. La proporción en que se forma este residuo anódico disminuye al crecer la densidad de corriente, pero no pueden traspasarse ciertos límites, porque el sulfato cúprico formado y acumulado en el ánodo podría llegar a cristalizar, ocasionando un aumento considerable de resistencia.

2. Baños para Galvanoplastia. — La composición del electrólito para la galvanoplastia depende de la densidad de corriente que se quiera emplear en el cátodo. Cuando la densidad catódica está comprendida entre 0,5 y 3 amperios por $dcm.^2$ suele recurrirse a un baño que contiene por litro 200 grs. de sulfato cúprico cristalizado y 30 grs. de ácido sulfúrico concentrado. Si se desea trabajar rápidamente, con densidades que pueden llegar a 10 amperios por

decímetro cuadrado, que permiten obtener un depósito de cobre de 1 mm. de espesor en siete horas y media, el electrólito debe contener menos ácido sulfúrico y más sulfato de cobre. Suele recomendarse, en este caso, la disolución de 260 a 340 grs. de sulfato cúprico y de 8 hasta 2 grs. de ácido sulfúrico por litro.

3. Afinación electrolítica del cobre. — La Electroquímica tiene aplicación a la metalurgia en dos casos distintos. El primero de ellos, que seguramente es el más importante, consiste en la afinación de los metales obtenidos por los procedimientos ordinarios, y en el segundo se aplican los métodos electroquímicos a la obtención directa de los metales partiendo de sus minerales.

La afinación electroquímica está fundada en que si se electroliza una disolución de una sal soluble del metal que se quiere afinar empleando el metal impuro como ánodo, los componentes más electronegativos, es decir, los más nobles, no se disuelven y precipitan al fondo de la cuba formando una masa pulverulenta que recibe el nombre de *barro anódico*. El metal que se afina y las impurezas más electropositivas que le acompañan se disuelven, pero éstas, que presentan un potencial catódico más elevado, no pueden precipitar en el cátodo, en tanto que aquél precipita muy puro. Frecuentemente se aprovecha también la posibilidad de formar un compuesto insoluble con los metales que se disuelven en el ánodo y que podrían precipitar en el cátodo si su concentración fuese demasiado elevada o su tensión de precipitación estuviese muy próxima a la del metal afinado.

En la afinación del cobre se emplea exclusivamente un electrólito formado por una disolución de sulfato cúprico y ácido sulfúrico. La importancia que en nuestros días ha alcanzado esta operación se debe, tanto a la necesidad para muchas industrias de poder disponer de cobre muy puro, como a la posibilidad de recuperar los metales nobles que acompañan siempre al cobre sin afinar. En los Estados Unidos, en 1910, pasó de 400000 toneladas el cobre obtenido por afinación electrolítica. Ya en 1902 se obtuvieron 750000 kgs. de plata y 9500 kgs. de oro.

La composición del cobre antes de ser afinado depende mucho de los minerales y del procedimiento con que ha sido obtenido. En general, las impurezas que le acompañan son: óxido y sulfuro cuproso, selenio, teluro, oro, platino, plata, bismuto, antimonio, arsénico, plomo, níquel, cobalto, hierro y cinc.

Los metales níquel, cobalto, hierro y cinc se disuelven completamente en el ánodo; pero no pueden precipitar en el cátodo, porque su tensión de precipitación es mucho mayor que la del cobre. Se acumulan en el electrólito, que, por esta causa, ha de ser purificado de cuando en cuando.

El plomo pasa a los barros anódicos bajo la forma de sulfato, muy insoluble, y por tanto, tampoco puede llegar al cátodo.

El arsénico pasa al electrólito bajo la forma de ácido arsenioso. Es la impureza más perjudicial, porque su tensión de precipitación, si bien, superior, se aproxima mucho a la del cobre y obliga a agitar el electrólito y a emplear densidades de corriente relativamente pequeñas.

El antimonio y el bismuto, cuya tensión de precipitación también se aproxima mucho a la del cobre, pasan a los barros anódicos formando una sal básica o un hidróxido. En efecto, estos dos metales se caracterizan por la hidrólisis profunda que sufren en las disoluciones acuosas cuando no existe un ácido fuerte y concentrado.

El platino, la plata, el oro, el selenio, el teluro, el sulfuro cuproso y el oxídulo de cobre no se disuelven en el ánodo y, por tanto, se acumulan en los barros. Del óxido cuproso puede disolverse algo, pero esta disolución no introduce impurezas en el baño y solamente ocasiona una disminución del ácido sulfúrico libre.

En los barros anódicos se acumula también cierta cantidad de cobre metálico pulverulento que, como hemos dicho anteriormente, se forma siempre que este metal se disuelve en el ánodo. La composición de los barros anódicos es variable; a continuación damos el resultado del análisis de tres muestras:

	I	II	III		
Cu	11,011	13,820	41,0	por	100
Ag	53,89	55,15	21,0	»	»
Au	0,29	0,20	0,05	»	»
Pb	0,91	2,07	—	»	»
Bi	3,93	0,34	—	»	»
Sb	6,25	2,44	—	»	»

La obtención de la plata y del oro contenidos en los barros anódicos se verá en los capítulos siguientes.



El cobre electrolítico es muy puro; para convencerse de ello bastará considerar el resultado de los análisis que copiamos a continuación:

	I	II		
Cu	98,868	99,2	por	100
Ag	0,109	0,24	»	»
Au	0,0007	0,02	»	»
Pb	0,076	—	»	»
Bi	0,090	—	»	»
As	0,392	0,02	»	»
Sb	0,345	0,007	»	»
Fe	0,054	0,01	»	»
Ni	0,016	—	»	»

El electrólito está formado por una disolución que contiene de 125 a 165 grs. de sulfato cúprico ($CuSO_4.5H_2O$) y de 90 hasta 140 grs. de ácido sulfúrico por litro. Siempre que no se trabaje con una densidad de corriente muy elevada este electrólito no necesita ser purificado hasta que llegue a contener más del 1,3 por 100 de hierro, 1,4 por 100 de arsénico ó 0,062 por 100 de antimonio.

Cuanto mayor sea la densidad de corriente menor es el tiempo que los ánodos emplean en disolverse y, por tanto, menor el interés devengado por el capital que éstos representan. Sin embargo, con la densidad crece el potencial catódico, lo cual facilita el depósito del arsénico, bismuto y antimonio y, por consiguiente, conduce a un cobre electrolítico menos puro. La densidad catódica máxima depende, sobre todo, de la pureza que posean los ánodos, de manera que en la afinación de un cobre relativamente puro se puede llegar a 2,3 amperios por $dcm.^2$, en tanto que algunas clases de cobre sólo permiten operar con un amperio. En general, una densidad de corriente elevada obliga a purificar el electrólito con frecuencia y a hacerlo circular rápidamente por los baños para que la concentración del cobre alrededor del cátodo sea siempre muy grande con respecto a la de las impurezas, y las tensiones de precipitación de unos y otros se mantengan muy distantes. La temperatura del electrólito permanece entre 40 y 50° C., con lo cual su conductividad es mayor y se ahorra energía.

Las cubas electrolíticas son de madera, forradas interiormente de plomo y se disponen en cascada, de manera que vertiendo el

electrólito en la más elevada va recorriendo todas las demás y llega finalmente a un recipiente inferior de donde lo recoje una bomba que lo lleva nuevamente a la primera cuba. La circulación del líquido se establece de tal modo que sale por la parte superior de una cuba y llega por un tubo a la inferior de la siguiente. En algunas fábricas la agitación del electrólito se realiza inyectando en cada cuba una corriente de aire.

Los electrodos se disponen en la cuba por el sistema llamado *múltiple* o en *paralelo* y por el sistema *en serie*. En el primero todos

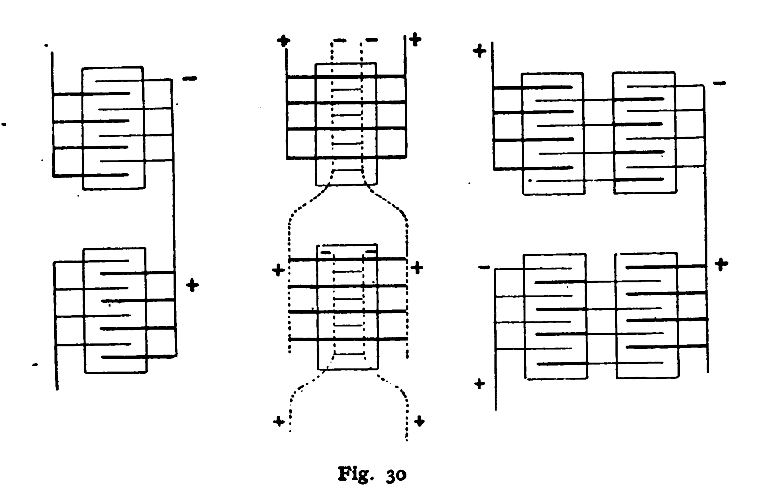


Fig. 30

los ánodos y todos los cátodos de una misma cuba están en derivación y, por tanto, la tensión de una cuba es la misma que la de dos electrodos. En la figura 30 pueden verse las conexiones de los electrodos en cada cuba y las maneras ccmo suelen unirse las distintas cubas entre sí.

Las cubas llevan en sus bordes superiores, convenientemente aisladas, unas barras de cobre o de hierro cobreado unidas a los polos correspondientes, sobre las cuales se apoyan alternativamente los ánodos y los cátodos. Los ánodos se obtienen por fundición y colada del cobre impuro y tienen un espesor de 20 a 35 mm. y una superficie de 0,9 $m.^2$. Los cátodos son láminas muy delgadas de cobre electrolítico que se preparan en cubas especiales precipitando

electrolíticamente cobre sobre un cátodo de plomo. El número de electrodos en cada cuba y el número de éstas es muy grande, puesto que el generador eléctrico produce de 100 a 120 voltios y la tensión de cada cuba, variable con la temperatura, con la composición del electrólito y con la densidad de corriente, es sólo de 0,1 a 0,3 voltios.

El sistema en serie consiste en disponer dentro de cada cuba un número de electrodos muy grande, formados por el cobre impuro, que se fijan sobre las paredes de aquélla mediante un mastic de alquitrán, de manera que la dividen en un número de compartimientos tan grande como el de electrodos (fig. 31). El primero de cada cuba está unido al polo negativo del generador y el último, que es

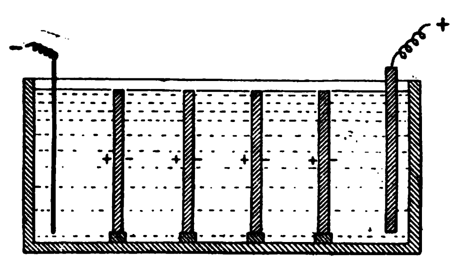


Fig. 31

de plomo, se une al positivo. Este electrodo, que no se disuelve, tiene por objeto producir continuamente el ácido que neutralizan los metales que se disuelven en el ánodo y que no precipitan en el cátodo. Los electrodos intermedios no están unidos al generador y constituyen electrodos bipolares; por una de sus caras se disuelven mientras que sobre la otra se deposita el cobre puro. Cada cuba, que, naturalmente, ha de ser de un material no conductor, contiene 100 ó más electrodos que se disponen muy cerca unos de otros. Se obtiene también por colada en moldes, pero necesitan ser laminados para evitar que se disuelvan irregularmente. Como sólo son atacados por una cara hay necesidad de darles un espesor más pequeño que en el sistema anterior; generalmente, tienen de 5 a 8 mm. y se disuelven en una o dos semanas.

Cuando los ánodos se han disuelto casi completamente se retiran de la cuba, se lavan y con los residuos se construyen otros

nuevos. Los cátodos se funden y se transforman en barras. Al mismo tiempo, se vacía la cuba y el electrólito se deja reposar hasta que se depositen completamente los barros anódicos, que luego se atacan con ácido sulfúrico diluido y caliente para disolver una gran parte del Cu, As, Bi y Sb; el residuo se transforma en briquetas y se funde en una atmósfera oxidante hasta eliminar el selenio y el teluro y luego se trata, como veremos en el capítulo siguiente, para obtener la plata y el oro.

El coste de la afinación de una tonelada de cobre por este procedimiento, antes de la gran guerra, era de unas 25 pesetas.

4. **Obtención de tubos de cobre sin soldadura.** — El cobre electrolítico tal como sale del baño es más duro que el cobre ordinario, pero sus propiedades mecánicas, especialmente la tenacidad, deja mucho que desear. Sin embargo, en la actualidad ha adquirido mucha importancia la fabricación de tubos de cobre sin soldadura por un procedimiento galvanoplástico que consiste en la precipitación electrolítica de este metal sobre un molde cilíndrico. Los tubos así obtenidos presentan una resistencia a la ruptura tan grande como la del cobre laminado, gracias a un artificio que consiste en frotar el cobre con un cuerpo duro a medida que se deposita, con lo cual los pequeños cristales de este metal se afieltran íntimamente. Los tubos electrolíticos pueden cortarse según una generatriz o siguiendo una hélice para obtener planchas flejes o alambres.

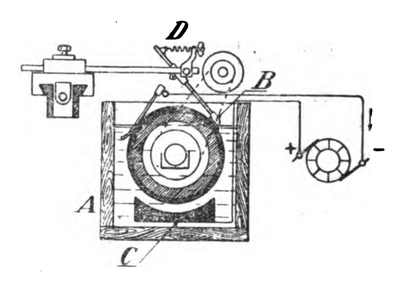


Fig. 32

Elmore opera en una cuba *A* de madera forrada de plomo, en el fondo de la cual se halla el ánodo de cobre, *C* (fig. 32). El electrodo es una disolución parecida a la que se emplea en galvanoplastia. El cátodo o molde está formado por un cilindro de latón o de hierro cobreado, al que se recubre con una ligera capa de aceite o de plombagina para evitar que el depósito electrolítico se le adhiera. Este cilindro está animado de un movimiento lento de rotación y sobre él se apoya una pieza de ágata, *B*, por medio del muelle *D*. Este sistema frotador se halla montado sobre un tornillo

que lo traslada lentamente de uno a otro extremo del cilindro, de manera que vuelve a pasar por el mismo punto cuando se ha depositado una capa de 0,02 a 0,03 mm. de espesor. Cuando la capa de cobre depositado alcanza el espesor suficiente, se saca el cilindro de la cuba y se comprime por medio de otro cilindro laminador, con lo cual la capa de cobre electrolítico se ensancha y puede separarse fácilmente.

Cowper y Cowles prescinden del frotador y dan al cilindro, que colocan verticalmente en la cuba, un rápido movimiento de rotación. En este caso el frotamiento del depósito metálico con el electrólito es suficiente para comunicar a aquél propiedades mecánicas excelentes. Como electrólito emplean una disolución que contiene el 12,5 por 100 de $CuSO_4\ 5H_2O$ y 12 a 13 por 100 de H_2SO_4; la enérgica agitación y una temperatura de 40° C. permiten operar con una densidad de corriente en el cátodo de 20 amperios por $dcm.^2$

5. Obtención electrolítica del cobre partiendo de sus minerales. Los resultados obtenidos con el cobre en este dominio de la Electroquímica han sido, hasta ahora, completamente desfavorables. Por su interés histórico y científico citaremos los principales ensayos.

Marchese parte de un mineral formado por sulfuros de hierro, cobre y plomo; por tostación obtiene anhídrido sulfuroso, que transforma en ácido sulfúrico en cámaras de plomo, y los óxidos de dichos metales. Estos últimos se tratan con el ácido sulfúrico y se obtiene una disolución constituída, principalmente, por sulfato de cobre y un exceso de ácido sulfúrico, que se somete a la electrólisis en cubas de hierro forradas de plomo. Como cátodos se emplean láminas delgadas de cobre y como ánodos el mineral fundido en placas; el cobre y el hierro contenidos en éstos se disuelven, dejando el azufre en libertad, que se reune en el fondo de la cuba. En el cátodo precipita exclusivamente el cobre, cuya tensión de precipitación es muy inferior a la del hierro.

Siemens y Halske tuestan la calcopirita, $3Cu_2S, Fe_2S_3$, de tal modo que se forme óxido férrico y quede el sulfuro cuproso sin oxidar, que luego se disuelve mediante una lejía caliente de sulfato férrico:

$$Cu_2S + 2Fe_2(SO_4)_3 = 2CuSO_4 + 4FeSO_4 + S.$$

Esta disolución se electroliza en cubas provistas de un diafragma, con un ánodo insoluble de carbón. En el cátodo se deposita cobre



mientras en el compartimiento anódico el sulfato ferroso es oxidado, regenerando el sulfato férrico, que sirve para disolver nuevas cantidades de sulfuro cuproso.

Höpfner, Cohen y otros inventores sustituyen al sulfato férrico por el cloruro cúprico, contenido en una disolución de cloruros alcalinos, que disuelve el sulfuro cuproso de la manera siguiente:

$$2CuCl_2 + Cu_2S = 4CuCl + S.$$

El cloruro cuproso, soluble en las disoluciones concentradas de los cloruros alcalinos, se electroliza como en el procedimiento de Siemens-Halske para obtener cobre en el cátodo y regenerar el cloruro cúprico en el ánodo.

6. Cobreado y latonado galvánicos. — El cobreado y el latonado galvánicos son operaciones que se realizan corrientemente en todos los talleres de galvanostegia. En efecto, los objetos que no son de cobre o de una de sus aleaciones, antes de ser metalizados electrolíticamente han de ser, casi siempre, previamente cobreados o latonados. Estos dos metales se adhieren muy bien sobre todos los demás y son muy a propósito como intermediarios entre dos metales cuya adherencia sea deficiente. El latón, por su tono más claro, se presta mejor que el cobre cuando se trata de platear o de niquelar, con espesores muy pequeños.

Para el cobreado previo o intermedio se emplean exclusivamente los baños cianurados, cuyo componente principal es el cianuro cuproso-potásico, $K_2Cu(CN)_3$, adicionado de algunas sales que aumentan la conductividad y favorecen la disolución del ánodo. Si se dispone del cianuro doble de cobre y de potasio, se puede preparar el baño de la siguiente manera: para un litro de electrólito se disolverán:

80	grs.	de	cianuro doble cuproso-potásico
2	»	»	» potásico
2	»	»	cloruro amónico
10	»	»	carbonato de sosa cristalizado.

En muchos casos puede ser necesario partir de una sal cúprica que, generalmente, suele ser el acetato cristalizado con una

molécula de agua. Para ello se reduce a sal cuprosa mediante el sulfito o el busulfito de sodio, según la reacción:

$$2Cu(CH_3 - COO)_2 + Na_2SO_3 + H_2O = 2Cu(CH_3 - COO) + Na_2SO_4 + 2CH_3COOH$$

y para neutralizar el ácido acético se añade carbonato de sodio,

$$2CH_3 - COOH + 2Na_2CO_3 = 2NaHCO_3 + 2Na(CH_3 - COO)$$

Esta disolución se vierte sobre otra de cianuro potásico y se forma el cianuro doble,

$$2Cu(CH_3 - COO) + 6KCN = 2K_2Cu(CN)_3 + 2K(CH_3 - COO)$$

Conforme a estas ecuaciones se obtiene un baño excelente para cobrear disolviendo, por una parte, 20 grs. de acetato de cobre cristalizado en medio litro de agua y vertiendo esta disolución en otra que contiene en medio litro de agua, 20 grs. de cianuro potásico, 25 grs. de sulfito sódico cristalizado $Na_2SO_3 7 H_2O$ y 17 gramos de carbonato de sodio cristalizado, Na_2CO_3 IOH_2O. Si se vertiese esta disolución sobre la primera se formaría un precipitado que sólo puede disolverse en un exceso perjudicial de cianuro potásico. La densidad de corriente en el cátodo será de 0,3 amperios por dcm.², con una tensión de 3 voltios. El depósito del cobre es lento y va acompañado de un sensible desprendimiento de hidrógeno. Cuando se cobrea para niquelar posteriormente, los objetos permanecen en el baño de 20 a 30 minutos.

Si se desea obtener un cobreado de gran espesor, es preciso sacar los objetos de la cuba de cuando en cuando y frotarlos con agua de jabón y un cepillo metálico. Mejor es, en este caso, cobrear ligeramente en el baño cianurado y después de un buen lavado en agua corriente, continuar la operación en un baño ácido de sulfato de cobre, tal como el que se emplea es galvanoplastia; en estos baños se puede operar con una densidad mucho mayor y, por tanto, permiten ahorrar tiempo, sin contar con que son mucho más económicos.

Los baños de latonar son muy parecidos a los de cobre cianurados, con la única diferencia de que una parte de este metal está sustituído por el cinc. No puede operarse en caliente, porque la pre-

cipitación simultánea del cinc y de cobre sólo es posible en virtud de la gran polarización que presenta el depósito electrolítico del cobre en las disoluciones cianuradas y que desaparece a temperatura elevada. Sólo cuando existe gran resistencia a la precipitación del cobre, es posible precipitar otro metal que, como el cinc, presenta ordinariamente una tensión de precipitación muy superior. Un buen baño para latonar se obtiene preparando las dos disoluciones siguientes:

12,5 grs. de acetato de cobre cristalizado 16 » » » » cinc, $Zn(CH_3-COO)_2,H_2O$ Agua hasta medio litro.	I
35 grs. de cianuro potásico 25 » » sulfito de sosa cristalizado 10 » » carbonato de sodio anhidro Agua hasta medio litro.	II

y vertiendo la primera en la segunda. La densidad de corriente en el cátodo se mantiene entre 0,3 y 0,5 amperios por $dcm.^2$.

CAPÍTULO XIX

ELECTROMETALURGIA DE LA PLATA

1. Afinación. — La obtención de la plata contenida en los barros anódicos que se forman en la afinación electrolítica del cobre, se hace hoy, casi exclusivamente, por electrólisis. El electrólito es una disolución muy diluida de nitrato argéntico, puesto que las disoluciones concentradas de este cuerpo representarían un capital considerable; con objeto de aumentar su conductividad se le adiciona ácido nítrico o nitrato potásico. De esta disolución precipita la plata en forma de agujas cristalinas que crecen hacia el ánodo y caen al fondo de la cuba. Esto obliga a separar el ánodo del cátodo por un diafragma que retiene los barros anódicos. Como ánodo se emplea la plata que se ha de afinar, obtenida mediante una fusión en atmósfera oxidante, de los barros anódicos que provienen de la afinación del cobre. Es preciso añadirle un poco de aluminio para evitar que durante la fusión absorba oxígeno, el cual al separarse en el momento de la solidificación, originaría hoquedades en la masa del electrodo y, con ello, su ataque irregular. Además de la plata, los ánodos contienen oro y platino, que no son atacados durante la electrólisis, y quedan en los barros anódicos. El cobre, con algo de plomo y de bismuto, se disuelven anódicamente y se acumulan en el electrólito. Su precipitación catódica requiere un potencial muy superior al de la plata, como se deduce de los potenciales electrolíticos siguientes:

$$Ag/n\text{-}AgNO_3 = +\ 0{,}771 \text{ voltios}$$

$$Cu/n\text{-}Cu(NO_3)_2 = +\ 0{,}308 \text{ voltios}$$

y se puede trabajar con densidades de corriente, en el cátodo, bastante elevadas, si el electrólito contiene menos del 5 por 100 de cobre y más del 0.5 por 100 de plata.

Möbius opera en cajas de madera impermeabilizadas con alquitrán o en recipientes de gres provistos en su fondo de un tamiz donde se reunen los cristales de la plata afinada. De unos travesaños apoyados en las paredes de la cuba electrolítica penden los cátodos formados por una lámina delgada de plata pura, *C* (figuras 33 y 34) ligeramente engrasados para facilitar la separación de los cristales, lo que tiene lugar mediante unos listones de madera, *A* a los cuales se les da un movimiento de vaivén. Alternando con los cátodos se colocan unos marcos de madera, *B*, cerrados por telas de algodón, entre las cuales penden los ánodos formados por la plata que se quiere afinar colada en placas de un centímetro de

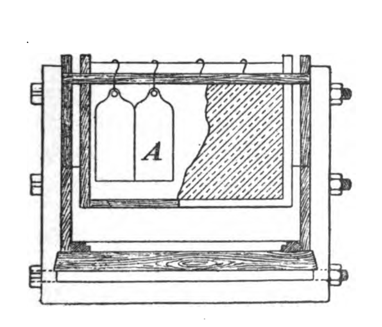


Fig. 33

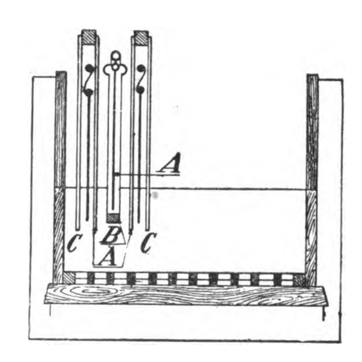


Fig. 34

espesor. Los barros, retenidos por las telas que actúan de diafragma, contienen plata, oro y metales del grupo del platino; la primera se separa con ácido sulfúrico hirviendo y los otros dos por electrólisis, tal como se indicará en el capítulo dedicado a la metalurgia del oro.

El electrólito contiene del 1 al 1,7 por 100 de plata bajo la forma de nitrato y el 1 por 100 de ácido nítrico libre. La densidad de corriente en el cátodo es de 2,5 amperios por $dcm.^2$. Como el electrólito se empobrece rápidamente en plata y se enriquece en cobre, es preciso renovarlo de cuando en cuando.

En un nuevo aparato, muy pronto abandonado para volver al antiguo de Möbius, los ánodos estaban colocados horizontalmente en una caja con el fondo constituído por un enrejado de madera, mientras que el cátodo estaba formado por una lámina sin fin de

plata, tendida horizontalmente debajo de las cajas anódicas, entre unos rodillos que al girar imprimen a la lámina de plata un movimiento análogo al de una correa entre dos poleas, y mediante el cual, son transportados fuera del aparato electrolítico los cristales de plata afinada.

En el aparato de Balbach la disposición horizontal de los electrodos hace inútil el empleo de una disposición mecánica para separar los cristales de plata. La cuba electrolítica está constituída por un recipiente de gres de poca altura; en el fondo se extiende el cátodo *C* (fig. 35) de grafito Acheson sobre el cual se deposita la plata y se separa fácilmente con un rastrillo. Los ánodos se hallan dentro de una caja, *A*, cuyo fondo está formado por una rejilla de madera y un diafragma de tela para recoger los barros anódicos.

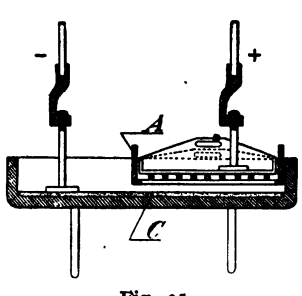


Fig. 35

Otro problema que puede resolverse electrolíticamente es la separación de la plata contenida en las aleaciones procedentes de objetos fuera de uso y cuyo componente principal es el cobre. El procedimiento de Wohlwill, muy parecido al que se emplea para la afinación electrolítica del cobre, no dió buenos resultados. Dietzel emplea como electrólito una disolución ácida y diluída de nitrato de cobre. Este se separa en el cátodo, constituido por dos cilindros que giran lentamente, mientras el electrólito pasa del compartimiento catódico al anódico atravesando un diafragma. El ánodo está constituído por la aleación que se quiere desargentar, que se disuelve casi por completo. La disolución obtenida en el ánodo que no debe mezclarse con el católito, pasa a una serie de cubas llenas con granalla de cobre sobre el cual se deposita la plata por cementación. El líquido, casi enteramente exento de plata, se introduce nuevamente en el compartimiento catódico para separar electrolíticamente al cobre. Los barros anódicos se aprovechan para obtener el oro contenido en la aleación. Cuando el líquido circulante se enriquece excesivamente en hierro, cinc, plomo y demás metales menos nobles que el cobre, se cambia por una disolución nueva de nitrato de cobre y ácido nítrico.

2. Plateado galvánico. — Así como de las disoluciones de nitrato argéntico la plata precipita en grandes cristales que recubren muy imperfectamente el cátodo, las disoluciones cianuradas dan un depósito blanco lechoso, mate y susceptible de bello pulimento. Se parte, generalmente, del nitrato argéntico puro, que se precipita con la cantidad calculada de cianuro potásico para obtener el cianuro argéntico por la reacción:

$$AgNO_3 + KCN = KNO_3 + AgCN.$$

El precipitado se lava y se disuelve en cianuro potásico formándose el complejo $KAg(CN)_2$, muy soluble en el agua. Para preparar el baño de plateado se disuelven 25 grs. de cianuro argéntico en una disolución de 25 grs. de cianuro potásico en 300-500 cc. de agua y luego se diluye con una nueva cantidad de agua hasta obtener un litro de electrólito, o dos si se trata solamente de obtener depósitos de plata de pequeño espesor. Como ánodo se emplea una lámina de plata pura. La densidad de corriente debe mantenerse entre 0,1 y 0,6 amperios por $dcm.^2$ y se opera a la temperatura ordinaria. La plata sólo se adhiere bien sobre objetos de cobre o de alguna de sus aleaciones; si fuesen de otro metal es preciso cobrearlos o latonarlos en un baño cianurado de los descritos anteriormente. Es muy útil amalgamar previamente los objetos que se quieren platear introduciéndolos por unos segundos en una disolución de 10-20 grs. de cianuro doble de mercurio y potasio y 5-10 grs. de cianuro potásico por litro de agua.

La fórmula para el baño de plateado que acabamos de indicar, contiene dos moléculas de cianuro potásico por cada molécula de cianuro argéntico, y por consiguiente, corresponde a la composición $KAg\,(CN)_2 + KCN$. El exceso de cianuro potásico tiene por objeto facilitar la disolución del ánodo, que en los baños demasiado pobres en cianuro se recubre de manchas amarillas o negras. Si, por el contrario, fuese excesiva la cantidad de cianuro potásico con respecto al cianuro argéntico, se desprendería hidrógeno sobre el objeto que se platea. Ambos defectos son fáciles de corregir añadiendo al baño el cuerpo que esté en defecto.

El anhídrido carbónico del aire transforma, poco a poco, el cianuro potásico en carbonato y la presencia de grandes cantidades de éste origina un depósito gris y de grano grueso en el cátodo. Puede separarse mediante el cianuro de calcio o el cianuro de

bario, que precipitan todo el ácido carbónico bajo la forma de carbonato de calcio o de bario, sin introducir impurezas.

Hay aparatos que interrumpen la corriente cuando sobre el objeto que se platea se ha depositado la cantidad de plata deseada. Generalmente, cuando se trata de obtener un plateado de grande espesor, se recurre a un ensayo previo que permite determinar experimentalmente el número de amperios-hora necesarios para depositar un número determinado de gramos de plata. (La ley de Faraday no puede aplicarse porque en el cátodo tienen lugar algunas reacciones secundarias, especialmente debidas al oxígeno de la atmósfera). Se opera sobre un objeto de la misma forma y dimensiones que los que han de platearse, pesándolo sumergido en el agua antes y después de la electrólisis, con una disposición análoga a la de la balanza de Westphal para determinar densidades.

La plata de un baño viejo puede recuperarse precipitándola mediante polvo de cinc, o más sencillamente, introduciendo en el baño una lámina de cinc y otra de hierro unidas por un conductor para que se forme un par voltaico. La plata precipita sobre el hierro y se deposita en el fondo del vaso.

3. Oxidación electrolítica de las sales argénticas.— Electrolizando con un ánodo insoluble una disolución alcalina de una sal argéntica se forma el peróxido, AgO. En disolución ácida aparece en el ánodo un peróxido más rico en oxígeno asociado a una cantidad variable de la sal contenida en el electrólito, como por ejemplo, $2Ag_3O_4.AgClO_3$. Estos cuerpos son oxidantes enérgicos y se descomponen con facilidad desprendiendo oxígeno.

CAPÍTULO XX

ELECTROMETALURGIA DEL ORO

1. Afinación. — Los metales que suelen impurificar el oro tienen un valor suficiente para pagar los gastos de la afinación; en efecto, la plata, el platino y el paladio acompañan, generalmente, al oro bruto, junto con otros metales no preciosos, como el cobre y el plomo, cuya separación es fácil en un horno de copelar si se hallan en grandes cantidades; por lo tanto la recuperación de aquellos metales, que el comprador del oro no puede pagar, es ya un buen negocio en la mayoría de los casos. Hemos dicho en el capítulo anterior que el oro constituye uno de los metales más importantes en los barros anódicos de la afinación electroquímica de la plata; por esta razón en las refinerías de la plata y, muchas veces en las del cobre, suele haber una sección dedicada a la recuperación y al afinado electrolítico del oro.

La afinación electrolítica del oro fué introducida en la industria electroquímica por E. Wohlwill, empleando como electrólito una disolución de cloruro áurico acidulada con ácido clorhídrico. El oro es muy difícilmente atacado en el ánodo y se conduce, generalmente, como un metal pasivo. Por tanto, para que se disuelva en el ánodo, hay que emplear los artificios que en los demás metales impiden la pasividad, es decir, operar en caliente y en presencia de abundantes iones Cl' y $H^{\cdot}$. De aquí la necesidad de electrolizar a la temperatura más elevada posible, que para evitar una evaporación demasiado rápida, se mantiene alrededor de 70°C., disoluciones que contienen el 3 por 100 de ácido clorhídrico libre. La cantidad de oro contenida en el electrólito es muy variable, desde 30 hasta 85 grs. por litro. En una disolución más concen-

trada, el oro precipita más compacto y puro, pero los gastos de instalación son también mayores.

Dado el precio del oro se comprende la conveniencia de operar lo más rápidamente posible, es decir, con grandes densidades de corriente. La pasividad anódica del oro no permite traspasar mucho el límite de 10 amperios por dcm.^{2}, por encima del cual empieza a desprenderse cloro y oxígeno en el ánodo.

De los componentes del oro bruto, éste, el platino, el paladio, el plomo y el cobre se disuelven anódicamente. El platino y el paladio requieren para su precipitación un potencial negativo muy superior al del oro y pueden acumularse en grandes cantidades en el electrólito sin que lleguen a impurificar el precipitado catódico; cuando su concentración es muy elevada, se trata el electrólito con anhídrido sulfuroso o con cloruro ferroso, para reducir el oro al estado metálico, se precipita el platino bajo la forma de cloroplatinato amónico, $(NH_4)_2PtCl_6$, añadiendo amoníaco, y del líquido filtrado se separa el cloruro de paladosoamina, $Pd(NH_3)_2Cl_2$, acidulando con ácido clorhídrico.

El plomo contenido en el ánodo pasa al electrólito formando el cloruro correspondiente que se precipita con facilidad adicionando ácido sulfúrico. El cobre es una impureza anódica que debe evitarse en lo posible, porque obliga a purificar el electrólito con frecuencia. El iridio, el rodio y el rutenio quedan sin disolver en los barros anódicos, y la plata se acumula también en éstos bajo la forma de cloruro argéntico. Cuando este metal existe en el ánodo en proporción superior al 5 por 100, el cloruro de plata formado le recubre y dificulta el paso de la corriente. Se ha resuelto esta dificultad superponiendo a la corriente continua otra alterna, que al mismo tiempo hace desaparecer la pasividad del oro.

2. Tratamiento de los minerales auríferos. — De los numerosos procedimientos electroquímicos propuestos para la extracción del oro de sus minerales, solamente el de Siemens-Halske ha sido objeto de una explotación industrial importante. Los minerales, rocas cuarzosas, que contienen de 10 hasta 20 grs. de oro por tonelada, después de pulverizados, son despojados de las partículas algo grandes de oro por medio del mercurio y luego tratados por una disolución diluída de cianuro potásico o sódico, que en presencia del aire disuelven el oro con arreglo a las dos ecuaciones siguientes:

$$2Au + 4KCN + 2H_2O + O_2 = 2KAu(CN)_2 + H_2O_2 + 2KOH$$

$$2Au + 4KCN + H_2O_2 = 2KAu(CN)_2 + 2KOH$$

Se obtiene una disolución con 8 a 10 grs. de oro por metro cúbico, de la cual puede extraerse el oro electrolíticamente, si bien, hoy se hace, casi exclusivamente, por cementación sobre torneaduras de cinc. La precipitación electrolítica se lleva a cabo en grandes recipientes de hierro, divididos en varios compartimientos, mediante dobles paredes que permiten la circulación del electrólito entrando en cada una de ellas por la parte inferior, para salir por la superior. Como cátodos se emplean láminas de plomo, de cuyo metal es fácil separar el oro depositado, y como ánodos sirven planchas de hierro que son lentamente atacadas por la formación de azul de Prusia.

El agua del mar contiene 65 milígramos de oro por metro cúbico, de modo que en el océano existen unos 100 millones de toneladas del rey de los metales. Su extracción es un problema que se ha intentado resolver por procedimientos electroquímicos sin resultado positivo.

3. **Dorado galvánico.** — El dorado galvánico es una operación que ha adquirido gran desarrollo industrial. Se opera sobre objetos de cobre o de alguna de sus aleaciones o sobre objetos cobreados o latonados y, muy frecuentemente, después de cubrirlos de una ligera capa de plata. Se emplean de preferencia los baños cianurados.

Un buen baño se prepara disolviendo oro puro en agua regia, evaporando hasta sequedad en el baño de maría, disolviendo el residuo en agua y precipitando la disolución con un exceso de amoníaco. Se obtiene, así, el oro fulminante, mezcla de $Au(NH)Cl$ y $Au(NH)NH_2$, que sin dejarlo secar se disuelve en cianuro potásico, se hierve hasta que no se perciba el olor del amoníaco y se diluye en agua destilada al volumen necesario. Se tiene así una disolución de $KAu(CN)_2$ en un exceso de cianuro potásico. Para cada litro de baño para dorar se emplean de 0,5 hasta 10 grs. de oro puro y una cantidad tres veces mayor de cianuro potásico. Un baño con 3 a 5 grs. de oro por litro puede emplearse en frío, mientras que si se puede operar en caliente bastan de 0,5 a 1 grs. de oro por litro.

Si se trata de dorar objetos baratos en caliente, suele emplearse un baño que por litro contiene:

1 gr. de cloruro áurico,
1,5-2 grs. de cianuro potásico,
15 grs. de sulfito de sodio,
50 » » fosfato sódico.

La densidad de corriente catódica debe mantenerse entre 0,15 y 0,1 amperios por dcm.². Se pueden emplear ánodos de oro, de platino o de grafito.

Cuando la concentración del cianuro potásico en el baño es demasiado grande, se obtiene un dorado claro. La adición al baño de pequeñas cantidades de cianuro doble de potasio y de plata o de cobre y potasio, producen respectivamente un dorado verdoso o rojizo, que son solicitados frecuentemente.

Cuando, por emplear ánodos insolubles, el baño se empobrece demasiado en oro, se precipita éste con polvo de cinc, se lava el precipitado por decantación y se disuelven las impurezas con ácido nítrico diluido e hirviendo y queda un residuo de oro suficientemente puro para ser empleado en la preparación de nuevos baños.

CAPÍTULO XXI

ELECTROMETALURGIA DEL PLOMO

1. Afinación. — El plomo es un metal barato y para sus aplicaciones no se requiere, en general, gran pureza; como, además, las impurezas que acompañan al plomo bruto, si exceptuamos los plomos de obra, cuyo tratamiento electrolítico para separar la plata no ha podido suplantar a los otros procedimientos físico-químicos, no tienen gran valor, se comprende que su afinación electrolítica, a pesar de estar muy bien resuelta desde hace algunos años, no haya alcanzado la importancia adquirida por la afinación del cobre por el mismo procedimiento.

Una impureza frecuente y perjudicial del plomo es el bismuto, que le hace inutilizable para la preparación de colores blancos; además, le acompañan casi siempre pequeñas cantidades de plata, cobre, arsénico y antimonio. La afinación se hace por el procedimiento de A. G. Betts, empleando como electrólito una disolución de hidrofluosilicato de plomo, $PbSiF_6$, que se obtiene haciendo actuar el ácido fluorhídrico sobre cuarzo pulverizado y saturando el ácido hidrofluosilícico formado con carbonato de plomo. Se añade a este electrólito una disolución de gelatina, la cual, a semejanza de otros coloides, favorece la precipitación catódica de los metales en una forma compacta y de superficie lisa, impidiendo la formación de grandes cristales. La disposición de las cubas electrolíticas es enteramente análoga a la que se emplea en la afinación del cobre, con la ventaja de que los barros anódicos quedan fuertemente adheridos al ánodo y, por consiguiente, no es preciso vaciar la cuba para separarlos. El cobre, el antimonio, el bismuto y la plata quedan en el ánodo, mientras que el plomo, el cinc, el hierro y el níquel

se disuelven. Sólo el primero de estos metales precipita en el cátodo cuando la densidad de corriente no es superior a 1 amperio por decímetro cuadrado. El cinc, el hierro y el níquel, que se hallan en pequeñísimas cantidades, se acumulan en el electrólito, porque su precipitación requiere un potencial negativo muy superior al del plomo.

Los barros anódicos se separan mecánicamente de los ánodos y se someten a una fusión oxidante para eliminar casi completamente el arsénico, el antimonio y el cobre. Del residuo, que contiene plata, bismuto y plomo, se separa el bismuto electrolíticamente en una disolución de su cloruro, $BiCl_3$, fuertemente clorhídrica. El plomo y la plata quedan en los barros anódicos.

Keith ha hecho un ensayo industrial para separar la plata de los plomos de obra empleando como electrólito una disolución de acetato de plomo. La plata queda sin disolver en el ánodo, mientras que el plomo pasa a la disolución y precipita en el cátodo en forma de grandes cristales, parecidos a los que se obtienen en la afinación de la plata. El procedimiento tuvo que abandonarse porque la forma esponjosa en que precipita el plomo ocasionaba grandes pérdidas del electrólito, cuyo precio es elevado.

2. Obtención electrolítica del plomo partiendo de sus minerales. — Tampoco llegó a resultados satisfactorios P. G. Salom en sus ensayos de reducción electrolítica de la galena. Empleando como electrólito una disolución al 10 por 100 de ácido sulfúrico y extendiendo sobre un cátodo horizontal de plomo una capa de unos 5 mm. de espesor de galena finamente pulverizada, ésta es reducida a plomo metálico, formándose, al mismo tiempo, ácido sulfhídrico que puede aprovecharse para obtener azufre o ácido sulfúrico. Los ensayos tuvieron que suspenderse cuando ya se habían resuelto las principales dificultades. Por lo demás, el perfeccionamiento de los métodos corrientes empleados en la pirometalurgia del plomo hace cada vez más difícil su sustitución por los procedimientos electroquímicos.

3. Depósitos electrolíticos del plomo. — Recientemente ha adquirido una importancia considerable el recubrimiento electrolítico de objetos de hierro con plomo y hoy, especialmente en los Estados Unidos, se obtienen corrientemente depósitos adherentes e impermeables de plomo con espesores de varios milímetros. Uno de los

electrólitos mejores es el que hemos indicado para la afinación del plomo, al cual es conveniente añadir unos 5 grs. de gelatina por litro (1), de manera que contenga 27 por 100 de hidrofluosilicato de plomo, 2,9 por 100 de ácido hidrofluosilícico libre y 0,5 por 100 de gelatina. Como ánodo se emplean láminas de plomo con densidad de corriente elevada. En el cátodo se emplearán unos 5 amperios por dcm.².

Otro electrólito que da muy buenos resultados está constituído por una disolución de fluoborato de plomo (2); se prepara de la siguiente manera: En un recipiente de plomo se disuelven 106 grs. de ácido bórico en 240 grs. de ácido fluorhídrico comercial al 50 por 100. Al producto de la reacción se le añade agua y se deja enfriar, después de lo cual se adiciona por pequeñas porciones 142 grs. de carbonato básico de plomo (cerusa) hasta completa disolución y 0,2 grs. de gelatina y se diluye con agua hasta el volumen de un litro. Para depósitos superiores a 0,125 mm. de espesor se emplearán disoluciones de concentración doble. Con la disolución indicada se emplea una densidad catódica de corriente de 3 amperios por decímetro cuadrado como máximo. Cuando se deseen obtener depósitos de gran espesor se empleará la disolución más concentrada y no puede pasarse de la densidad de 2 amperios por dcm.² de superficie catódica porque con densidades superiores se obtendría un depósito rugoso y arborescente en los bordes. Con este baño pueden recubrirse directamente los objetos de hierro y no es indispensable la agitación del electrólito; pero con el baño a base de hidrofluosilicato de plomo, es necesario cobrear previamente el hierro.

(1) A. G. Reeve, Trans. Am. Electrch. Soc., **35**, 389, (1919).
(2) W. Blum, F. J. Liscomb, Zalia Jencks y W. E. Bailey, Trans. Am. Electroch. Soc., **36**, 243, (1919).

CAPÍTULO XXII

ELECTROMETALURGIA DEL ESTAÑO

1. Afinación del estaño. — El estaño en disoluciones ácidas presenta gran tendencia a depositarse catódicamente en forma de grandes cristales arborescentes que crecen rápidamente hacia el ánodo. De una disolución alcalina de estannito, o de sulfoestannato, rica en estaño y en caliente, se pueden obtener depósitos compactos y lisos. Cuando la densidad de corriente en el cátodo es demasiado grande, o la concentración del estaño demasiado pequeña, se separa hidrógeno simultáneamente con el estaño y éste adquiere estructura esponjosa.

De los muchos procedimientos que se han propuesto para la extracción del estaño de sus minerales, ninguno ha sido sancionado por la práctica. La afinación electrolítica del estaño está, en cambio, perfectamente resuelta; de una disolución al 10 por 100 de sulfuro sódico, a la que se añade un poco de azufre, con un contenido en estaño no superior al 2 por 100 y a una temperatura comprendida entre 80 y 90° C., se puede separar el estaño al 99,9 por 100 con una densidad catódica de corriente de 0,5 amperios por dcm^2. Como ánodo se emplea el estaño que se quiere afinar y sobre él quedan adheridos los barros anódicos, que contienen algo de plata y de oro, pero en cantidad insuficiente para dejar un buen margen de utilidad, que, por otra parte, sería muy conveniente para que resultase económica la afinación del estaño, puesto que la pureza con que este metal circula en el comercio es muy suficiente para la mayor parte de sus aplicaciones.

2. Desestañado electrolítico de los residuos de la hoja de lata. — Durante algún tiempo ha tenido mucha importancia el desestañado electrolítico de los residuos de la hoja de lata, que suelen contener del 2 al 3 por 100 de estaño y, si bien hoy se consiguen

mejores resultados por el procedimiento de Goldschmidt, mediante el cloro seco, que transforma el estaño en cloruro estánnico, gaseoso, $SnCl_4$, y no ataca al hierro, quedan todavía algunas instalaciones donde se trabaja electrolíticamente. Para ello se emplean como ánodos unos cestos de anchas mallas, construídos con flejes de hierro, dentro de los cuales se colocan los residuos de hoja de lata, previamente tratados por una lejía caliente de sosa para disolver los barnices y las grasas que suelen acompañarles. Estos cestos llenan los 3/5 del espacio comprendido entre los cátodos de hierro que les rodean y que funcionan con una densidad de corriente de un amperio por dcm^2. Como electrólito se emplea una disolución de sosa cáustica al 9 ó 10 por 100 que contiene, al mismo tiempo, un 2 por 100 de estaño bajo la forma de estannato. Se opera a la temperatura de 70 grados con líquido circulante. El estaño precipita unas veces esponjoso y otras compacto, pero siempre es fácil arrancarlo del cátodo. No es muy puro, siendo las principales impurezas el plomo y el hierro.

El hierro en una disolución alcalina se conduce como un metal pasivo y, por tanto, no es atacado en el ánodo. El estaño es oxidado anódicamente dando iones divalentes que en disolución alcalina, se transforman rápidamente en SnO_2H', los iones del ácido estannoso,

$$Sn + 2 \oplus \rightarrow Sn^{\cdot\cdot}$$

$$Sn^{\cdot\cdot} + 3OH' \rightleftarrows SnO_2H' + H_2O$$

La formación de los iones estannosos exige un potencial inferior al que requiere la transformación:

$$Sn^{\cdot\cdot} + 2 \oplus = Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$$

por lo cual, el estaño contenido en la hoja de lata se disuelve, al principio, en su forma divalente. Cuando sobre el hierro queda ya poco estaño y éste se halla más o meno aleado con aquél, el potencial anódico sube considerablemente y entonces se forman de preferencia los iones $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ que se transforman rápidamente en los del ácido estánnico,

$$Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 6OH' \rightleftarrows SnO_3'' + 3H_2O$$

El voltaje en los bornes de la cuba pasa al mismo tiempo desde 0,8 voltios, que son suficientes al principio para la electrólisis, a 2,5

que señalan el final del desestañado. Esta variación tan grande de la tensión obliga a trabajar con una serie numerosa de cubas que estén en diferentes períodos de desestañado, de manera que se pueda utilizar continuamente un mismo voltaje en los extremos de la serie de cubas. Hay siempre alguna de éstas fuera de circuito para separar los residuos de la operación y cargarlas con nuevas cantidades de hoja de lata. Los residuos de la desestañación contienen de 0,1 a 0,2 por 100 de estaño y pueden emplearse directamente en la fabricación del acero.

El electrólito se impurifica con los restos de barnices y de grasas que quedan en la hoja de lata y se carbonata por la acción del anhídrido carbónico del aire, por lo cual, de tanto en tanto, hay necesidad de substituir una parte de la disolución por una lejía nueva de sosa cáustica. Del electrólito separado se precipita el estaño bajo la forma de ácido estánnico con una corriente de anhídrido carbónico y luego se caustifica con hidróxido cálcico para obtener una nueva lejía.

3. **Estañado galvánico.** — Recientemente ha adquirido interés el estañado galvánico, que permite recubrir los objetos con una capa de estaño mucho más delgada que la obtenida por el procedimiento de sumersión en el estaño líquido. Un baño para estañar con poco espesor, puede prepararse disolviendo 50 grs. de potasa cáustica en medio litro de agua y añadiendo a esta disolución otra de 20 gramos de cloruro estannoso en poca agua y 10 grs. de cianuro potásico y, finalmente, diluyendo en agua hasta obtener el volumen de un litro. Como ánodo se emplea una placa de estaño fundido. Industrialmente se emplean hoy de preferencia los baños alcalinos con la mayor concentración posible de estannatos

CAPÍTULO XXIII

ELECTROMETALURGIA DEL NÍQUEL

1. Niquelado. — El níquel es un metal duro, susceptible de un bello pulimento, muy resistente a la acción de los agentes atmosféricos y relativamente barato. Como, además, es fácil depositarlo en capas de pequeño espesor, resistentes, uniformes y bien adheridas al metal que se emplea como cátodo, no puede extrañar la importancia que en nuestros días ha adquirido el niquelado galvánico.

El depósito catódico del níquel en buenas condiciones mecánicas es mucho más difícil de conseguir que en los demás casos de galvanostegia explicados hasta ahora. El níquel, en efecto, es un metal mucho menos noble que el oro, la plata, el cobre, etc., y el potencial catódico para su precipitación se aproxima tanto al del hidrógeno que es casi imposible depositarlo electrolíticamente sin que al mismo tiempo se desprenda este gas. Efectivamente, el potencial de este elemento sobre un electrodo de platino en disolución doble normal de ácido sulfúrico es más negativo que el del níquel en disolución normal, de manera que la posibilidad de obtener depósitos de níquel en disolución neutra o débilmente ácida es sólo debida a la sobretensión del hidrógeno. En presencia de abundantes iones $H^{\cdot}$ la tensión de precipitación del hidrógeno es ya demasiado positiva respecto a la del níquel para que éste pueda ser precipitado catódicamente. En las páginas anteriores hemos dicho que, cuando un metal precipita junto con el hidrógeno, las propiedades mecánicas del depósito son desfavorables; la aleación del metal con el hidrógeno es dura, quebradiza y de composición desigual, lo que origina tensiones que disminuyen su adherencia. En el caso

del níquel, la precipitación del hidrógeno tendría poca importancia, si el baño de niquelado estuviese exento de hierro, es decir, si fuese posible obtener un depósito de níquel perfectamente puro, pues este metal absorbe poco hidrógeno. En la práctica se deposita algo de hierro simultáneamente con el níquel y aquel metal puede alearse con el hidrógeno en proporción suficiente para influir en las propiedades del niquelado; en efecto, el níquel depositado electrolíticamente contiene, en un caso, sólo el 0,0035 por 100 de hidrógeno, en tanto que, precipitando hierro en análogas condiciones, este metal absorbe el 0,085 por 100.

Para reducir el desprendimiento de hidrógeno sería preciso operar con un baño neutro, lo cual, en la práctica, es irrealizable porque, siendo imposible evitar en absoluto dicho desprendimiento, han de desaparecer iones $H^{\cdot}$ alrededor del cátodo y, por tanto, aumentar la concentración de los iones OH' y, si no existiese un exceso de acidez, precipitaría el hidróxido de níquel, que comunica al depósito catódico propiedades mecánicas todavía más desfavorables. Por lo tanto, se opera con electrólitos que poseen una ligerísima reacción ácida, tan débil, que no llega a azulear el papel de rojo Congo, pero capaz de enrojecer el papel de tornasol.

El hierro es la impureza más perjudicial para un baño de niquelado; acabamos de ver cómo influye desfavorablemente aumentando la cantidad de hidrógeno contenida en el níquel depositado electrolíticamente; su presencia ocasiona todavía consecuencias más desagradables que se manifiestan en la adherencia del niquelado. En un baño impurificado por el hierro se obtienen depósitos de níquel que saltan en escamas abarquilladas, como la corteza de los árboles. Este fenómeno se explica hoy de la siguiente manera: el potencial catódico para depositar el hierro es algo menor que el exigido por el níquel, de suerte que si un electrólito contiene simultáneamente ambos metales, se depositará de preferencia el hierro; el depósito formado por la aleación Fe-Ni será tanto más rico en hierro cuanto mayor sea la concentración de este metal con respecto a la del níquel. De suerte que, la composición del electrólito, a medida que avance la electrólisis, se modifica de tal manera que el cociente de la concentración de los iones ferrosos por la del níquel-ión disminuye constantemente y, como la riqueza en hierro de la aleación depositada en el cátodo es proporcional al valor momentáneo de este cociente, el depósito catódico ha de presentar una composición variable en el curso de la electrólisis.

Las primeras capas del metal depositado serán más ricas en hierro que las últimas, con lo cual sus propiedades físicas serán también distintas y, finalmente, se originarán diferencias de tensiones mecánicas que tienden a arrancar el depósito abarquillándolo con la concavidad dirigida hacia el ánodo.

La sensibilidad del electrólito para el hierro disminuye a medida que aumenta la temperatura; por tal razón, cuando se trata de niquelar con grandes espesores, se opera a la temperatura de 70-80°, que permite conseguir depósitos muy pobres en hidrógeno y cuyo contenido en hierro es muy uniforme.

La estructura del níquel depositado depende también de otros factores que pueden influir en el tamaño y uniformidad de los cristales que lo forman. Se consiguen cristales muy finos y, por tanto, un niquelado brillante sin necesidad de pulimento, cuando se opera a baja temperatura, con líquidos pobres en níquel y bastante ácidos, condiciones incompatibles con las necesarias para obtener un depósito de buenas cualidades mecánicas. En la práctica se procura obtener cristales de tamaño mediano que dan un depósito adherente y mate, al que un ligero pulimento permite comunicar un hermoso brillo.

El desprendimiento de hidrógeno en el cátodo, como hemos visto, tiende a disminuir la acidez del baño de niquelar de tal manera que su composición se modificaría rápidamente si el ánodo se disolviese de una manera normal. En realidad, el níquel se porta como un metal sensiblemente pasivo y su disolución en el ánodo tiene lugar demasiado lentamente para que los iones $Ni^{\cdot\cdot}$ formados transporten la totalidad de la corriente positiva; de aquí que se descarguen algunos iones SO_4'', cuya reacción posterior con el agua origina un desprendimiento de oxígeno y la formación de ácido sulfúrico libre. En la práctica se procura que el ácido formado en el ánodo por esta reacción regenere lo más exactamente posible el que desaparece en el cátodo, lo cual sólo podría conseguirse si estuviese en nuestras manos el modificar la pasividad del níquel a la medida de nuestras conveniencias. Por fortuna, las placas de níquel fundido presentan una pasividad mucho menor que las de níquel laminado, de suerte que empleando en cada cuba varios ánodos de cada clase se puede mantener la acidez del baño sensiblemente constante. Además, hay que tener en cuenta que la pasividad de los ánodos y, con ella, la formación de ácido libre, aumenta con la densidad de corriente anódica.

Para evitar, todavía con más seguridad, que el baño adquiera una acidez excesiva, se le adicionan sales de un ácido muy débil, generalmente el bórico o el cítrico; el ácido sulfúrico que pueda formarse en exceso es neutralizado por estas sales y, en su lugar, queda libre el ácido débil, cuyo grado de ionización es demasiado pequeño para que pueda modificar sensiblemente la concentración de los iones $H^{\cdot}$ y, por tanto, la acidez verdadera o actual.

Los baños de niquelado suelen contener cloruros o sulfatos de sodio, amonio o magnesio, cuyo objeto es aumentar su conductividad eléctrica.

Un buen baño para el niquelado se obtiene disolviendo en un litro de agua 50 grs. de sulfato de níquel, $NiSO_4.7H_2O$, y 50 gramos de ácido cítrico, previamente neutralizado con una lejía de sosa cáustica, hasta que el papel rojo de tornasol tome una coloración violeta. Si se dispone de sulfato de níquel amoniacal $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2,6H_2O$, puede prepararse un baño que contenga por litro 60 a 70 grs. de esta sal y 20 a 30 grs. de ácido bórico (previamente disuelto en agua caliente). Otro baño recomendable es el siguiente:

35 grs. de sulfato de níquel.
10 » » sulfato sódico calcinado.
25 » » citrato sódico

y agua hasta formar el volumen de un litro, que, para una distancia media entre los ánodos y el cátodo de 15 a 20 cm., requiere de 3 a 3,5 voltios, con una densidad de corriente en el cátodo de 0,2 a 0,4 amperios por dcm^2.

La acidez de los baños para el niquelado puede comprobarse fácilmente teniendo en cuenta que han de colorear de violeta el papel azul de tornasol sin llegar a azulear el papel rojo Congo. Si por cualquiera causa la acidez aumentase hasta azulear este papel, puede neutralizarse el exceso de ácido mediante la adición de carbonato de níquel recién precipitado en la cantidad calculada previamente por una acidimetría.

Un niquelado fuerte, de gran espesor, puede obtenerse en un baño que contiene de 150 a 350 grs. de sulfato de níquel y 180 grs. de sulfato sódico por litro. Se ha de operar entre 70 y 80° y la densidad de corriente en el cátodo puede elevarse hasta 4 a 8 amperios por decímetro cuadrado. Modernamente se han introducido en la técnica los baños a base de etilsulfato de níquel, que permiten obte-

ner niquelados muy adherentes y de gran espesor, a la temperatura ordinaria; para prepararlos se calienta en el baño de maría, durante unas horas, una mezcla de 50 grs. de ácido sulfúrico concentrado y 25 grs. de alcohol para que se forme el ácido etilsulfúrico, $C_2H_5SO_4H$, que, después de diluído en agua cuidadosamente para que no se caliente, se neutraliza con hidróxido de níquel, reservando una cuarta parte para saturarla con hidróxido magnésico; las disoluciones así obtenidas se mezclan y diluyen hasta obtener un litro de electrólito.

Los baños para el niquelado que acabamos de explicar, cuando son manejados con las debidas precauciones, pueden funcionar normalmente durante varios años. Sin embargo, en las pequeñas instalaciones dirigidas por gente inexperta, las impurezas introducidas en ellos se acumulan de tal modo que muchas veces quedan inutilizables en un plazo muy corto. De tcdos los metales cuya existencia en el baño de niquelar son perjudiciales, el más temible es el cinc, porque prácticamente no puede eliminarse. Este metal se introduce en el baño cada vez que se dejan en él piezas de latón o de cinc sin corriente o cuando éstas han sido mal lavadas después del ataque químico preparatorio. La presencia de cobre en el baño se reconoce porque, después de algunas horas de reposo, los ánodos se tiñen de un color rojizo debido a la precipitación por cementación de este metal. Para eliminarlo conviene lavar frecuentemente los ánodos con ácido nítrico antes de poner el baño en marcha. También se acumulan con facilidad en el baño cantidades considerables de hierro, que, en parte, pueden provenir de los mismos ánodos. Su eliminación es fácil agitando durante algunas horas el electrólito can carbonato de níquel recién precipitado. Todo el hierro férrico precipita bajo la forma de hidróxido y también el ferroso si se le oxida con agua oxigenada, después de lo cual basta filtrar para separar el hidróxido férrico y el exceso de carbonato de níquel. Esta operación permite, además, regular con exactitud la acidez del electrólito porque se ha demostrado que la concentración de los iones $H^{\cdot}$, es decir, la acidez actual más conveniente para obtener un buen niquelado es la que queda en una disolución ácida cuando se satura con hidróxido o carbonato de níquel obtenidos por precipitación.

2. Afinación electrolítica del níquel. — En la metalurgia del níquel la afinación electrolítica presenta algunas ventajas que han

sido aprovechadas para obtener un metal exento de azufre, silicio, cobre y otras impurezas y, sobre todo, para separar el cobre, que en disoluciones fuertemente ácidas puede precipitarse casi completatamente puro en el cátodo. Recientemente G. A. Guess ha propuesto la afinación del níquel impurificado por el cobre y algo de hierro electrolizando una disolución de sulfato de níquel que contiene carbonato cálcico en suspensión y empleando como ánodo el níquel que se trata de afinar. El cobre, que se disuelve perfectamente en el ánodo, precipita bajo la forma de sulfato básico de níquel y cobre por la acción del carbonato de calcio. El níquel, casi exento de hierro, precipita en el cátodo que ha de estar envuelto en una tela de algodón para evitar que sobre el mismo se depositen los cuerpos insolubles que se hallan en suspensión en el electrólito.

CAPÍTULO XXIV

ELECTROMETALURGIA DEL CINC

1. Tratamiento de los minerales de cinc. — La pirometalurgia del cinc, que consiste en la reducción mediante el carbón del óxido obtenido tostando los minerales carbonatados o los sulfuros, es una de las más imperfectas entre las que hoy se emplean. El rendimiento térmico de los hornos de mufla en que se lleva a cabo la reducción y destilación del cinc, a una temperatura muy elevada, es muy exiguo, hasta el punto de que una tonelada de metal consume de 3 a 4 toneladas de carbón y, por otra parte, muy frecuentemente se pierde el 25 por 100 del cinc contenido en el mineral. Si a esto añadimos la insalubridad del procedimiento, la rápida deterioración de las retortas y las dificultades que presenta la tostación de la blenda, sólo hoy, en parte vencidas, se comprenderá el interés y la atención que se ha dedicado a los procedimientos electroquímicos. Los resultados obtenidos hasta hoy en este sentido son favorables y permiten creer en la posibilidad de que en un plazo no muy largo los procedimientos electrometalúrgicos puedan substituir o competir con los procedimientos térmicos. Los ensayos electroquímicos se han hecho por vía húmeda y por electrotermia; de éstos nos ocuparemos más adelante al tratar de las industrias del horno eléctrico.

La tensión de polarización del cinc es muy superior a la del hidrógeno sobre el platino, de suerte que en un electrodo de este metal la precipitación del cinc en disolución ácida debería ser imposible. Sin embargo, como el hidrógeno presenta una extraordinaria sobretensión cuando se deposita sobre el cinc, tanto mayor cuanto mayor es la densidad de corriente, la precipitación electro-

lítica de este metal, no sólo es posible, sino que puede conseguirse con rendimientos casi cuantitativos, especialmente cuando se opera con densidades de corriente elevadas. En cuanto el cátodo se halla recubierto de cinc, el potencial necesario para depositar el hdrógeno crece tanto, que se alcanza fácilmente la tensión de precipitación de aquel metal y como, al aumentar la densidad de corriente, la diferencia entre ambas tensiones se hace cada vez mayor, se llega a la conclusión, confirmada por la experiencia, de que el rendimiento en cinc crece con la densidad catódica de corriente.

Generalmente, el cinc precipita catódicamente en una forma compacta, finamente cristalina y sólo en los bordes presenta cierta tendencia a desarrollarse en formas arborescentes. Sin embargo, con frecuencia en uno o varios puntos del cátodo aparecen pequeñas manchas oscuras que rápidamente se extienden transformándose en masa afieltrada de cinc esponjoso. La aparición de esta esponja de cinc, no sólo es peligrosa porque puede dar lugar a cortos circuitos, sino también por la dificultad que presenta su fusión cuando el precipitado catódico deba emplearse en una forma compacta; su extremada división hace que al fundirlo se oxide y el óxido disuelto en el cinc le comunica malas cualidades.

Según Siemens-Halske, la formación de la esponja de cinc es debida a un hidruro de este metal, mientras que, para otros autores, debe atribuirse a la precipitación de óxido o de una sal básica de cinc que impide el crecimiento regular de los cristales de este metal formados en el cátodo; esta hipótesis, que parece muy verosímil, explica muy bien las condiciones encontradas experimentalmente a que debe sujetarse la electrólisis para que no se forme el cinc esponjoso y que son las siguientes:

1.ª El electrólito debe estar en lo posible exento de los metales más nobles que el cinc. Su precipitación en el cátodo favorece el depósito de hidrógeno, puesto que éste presenta sobre ellos una sobretensión menor que en el cinc, y esta separación de hidrógeno es la causa de que se forme hidróxido de cinc o una sal básica, por la misma razón que hemos expuesto al hablar del niquelado, es decir, porque al desaparecer los iones $H^{\cdot}$ quedan en esceso los OH' que originan la precipitación del hidróxido.

2.ª Por la misma razón el electrólito debe conservar una reacción ligeramente ácida.

3.ª La densidad de corriente en el cátodo no debe ser demasiado pequeña porque, como hemos visto, se favorecería la precipitación

de hidrógeno y, por consiguiente, el líquido que rodea al cátodo perdería la acidez necesaria para un buen depósito.

4.ª La concentración de la sal de cinc ha de ser bastante grande.

Conocidas las condiciones en que debe precipitarse el cinc, vamos a ocuparnos de los procedimientos que se ha ensayado para obtener electrolíticamente el cinc a partir de sus minerales. En todos ellos se procura transformar la blenda o sulfuro de cinc en el cloruro o sulfato correspondiente y éstos, después de disueltos, se someten a la electrólisis.

Siemens-Halske somete la blenda a una tostación que le convierte en óxido; éste se disuelve fácilmente y la disolución, después de purificada, se electroliza con ánodos insolubles. El cinc precipita en el cátodo con una pureza del 99,96 por 100, mientras en el ánodo se forma ácido sulfúrico que se aprovecha para disolver nuevas cantidades de óxido de cinc.

Höpfner electroliza una disolución de cloruro cíncico preparada con los residuos de la tostación de los sulfuros empleados en la fabricación del ácido sulfúrico, se mezcla con cloruro sódico y se tuesta en un horno de mufla hasta transformar todo el cinc en cloruro, mientras el hierro queda bajo la forma de óxido insoluble. El producto de la tostación clorurante se lixivia y la lejía obtenida se purifica mediante cloruro de cal y creta que precipitan todo el ácido sulfúrico, el hierro, el manganeso y el níquel, y con polvo de cinc, que separa al estado metálico el plomo, el cobre y el cadmio. El líquido obtenido, que es una disolución casi pura de los cloruros de cinc y de sodio, se electroliza empleando cátodos rotatorios y ánodos de carbón colocados dentro de un diafragma poroso. El cloro desprendido en los ánodos se emplea para la fabricación de cloruro de cal.

La compañía Bruner y Mond emplea un procedimiento bastante análogo con el cual se aprovecha el cloruro cálcico que, en grandes cantidades, producen las fábricas de carbonato sódico. El producto de la tostación de la blenda se trata bajo presión con cloruro cálcico y anhídrido carbónico para disolver el óxido de cinc según la reacción:

$$ZnO + CaCl_2 + CO_2 = CaCO_3 + ZnCl_2$$

El cloruro cíncico, electrolizado con ánodos insolubles, permite obtener el cinc y recuperar el cloro, que por el procedimiento de Solway se pierde bajo la forma de cloruro cálcico.



En la desargentación del plomo por el procedimiento de Parkes se obtiene una aleación de plata, plomo, cobre y cinc, cuyo tratamiento electrolítico ha sido objeto de una explotación industrial. El procedimiento ideado por Hasse, consiste en electrolizar una disolución de sulfato cíncico ligeramente acidulada empleando como ánodo la aleación antes dicha y como cátodo una lámina de cinc. Las cubas electrolíticas, de una construcción parecida a las que se emplean en la afinación del cobre, se colocan en cascada para facilitar la circulación del electrólito y, como la puereza de éste es indispensable para obtener un buen depósito de cinc, se hace circular por unas gradas que contienen retazos de este metal sobre los cuales precipitan los metales más nobles, mientras que el hierro oxidado en contacto con el aire, precipita en otras cubas que contienen óxido de cinc. El cinc precipitado en el cátodo es muy puro y puede separarse fácilmente. Los barros anódicos, acumulados en el fondo de las cubas electrolíticas y en los recipientes donde se purifica el electrólito, se tratan para separar la plata y el cobre que contienen.

2. **Afinación.** — La pureza del cinc industrial es suficiente para la mayor parte de sus aplicaciones, de suerte que, la posibilidad económica de poder afinarlo electrolíticamente, mientras no sea mayor la demanda de cinc puro, dependerá exclusivamente del valor de las impurezas. Desgraciadamente estas consisten, principalmente, en hierro, plomo, cadmio, arsénico, etc., metales todos ellos tan baratos o más que el cinc y que, por lo tanto, no pueden pagar los gastos de la afinación; actualmente sólo se lleva a cabo para obtener las limitadas cantidades de cinc puro que consume la industria, especialmente la del grabado con planchas de este metal.

La afinación electrolítica está perfectamente resuelta mediante las disoluciones de sulfato o de cloruro de cinc ligeramente ácidas con una densidad de corriente en el cátodo de 1,5 a 2 amperios por dcm^2 que permiten obtener un metal con el 99,95 por 100 de cinc exento por completo de arsénico. Empleando disoluciones normales de fluosilicato de cinc, 0,1 normales en ácido libre y con la adición de 0,3 grs. de gelatina por litro, se consigue evitar la formación de cinc arborescente o mameloso en los bordes del cátodo, inconveniente que suelen presentar las disoluciones del cloruro o del sulfato cuando se trata de obtener placas de gran espesor.

3. Cincado galvánico. — A los objetos cubiertos de una capa de cinc se les da el nombre de galvanizados, aun cuando, sean obtenidos sin la intervención de la corriente eléctrica, sumergiéndolos en un baño de cinc metálico fundido, después de separar por un tratamiento en ácido clorhídrico, los óxidos que suelen tener adheridos a la superficie. Este procedimiento es ventajoso cuando se trata de cincar rápidamente grandes cantidades de material, pero tiene el inconveniente de depositar una capa muy gruesa de cinc, lo cual encarece el cincado y hace desaparecer todos los detalles finos de la superficie recubierta. Electrolíticamente es hoy posible y fácil obtener depósitos de cinc tan sólidos e impermeables como por el procedimiento por sumersión y el depósito galvánico es insubstituíble cuando se trata de obtener pequeños espesores o cuando deban conservarse los detalles superficiales del objeto cincado, como, por ejemplo, en los tubos para las calderas de vapor, que cuando han sido cincadas electrolíticamente permiten reconocer por una simple inspección, el más pequeño defecto del hierro. La pureza del cinc electrolítico le hace más resistente a la acción de los ácidos diluídos o del vapor de agua y, además, resiste mejor las operaciones mecánicas a que deban someterse posteriormente las piezas cincadas. Un espesor de 0,02 mm. es suficiente para proteger el hierro de la oxidación y generalmente no se pasa de 0,05 milímetros.

Se emplean baños ligeramente ácidos, como, por ejemplo, el siguiente:

Sulfato de cinc cristalizado.....	200 grs.
Sulfato de sodio cristalizado ...	40 »
Cloruro de cinc	10 »
Acido bórico	0,5 »
Agua, hasta un litro.	

La densidad de corriente estará comprendida entre 0,5 y 2 amperios por dcm^2 y la temperatura entre 20 y 50°C.

Otro baño más sencillo es el que contiene por litro 150 grs. de sulfato de cinc cristalizado y 50 grs. de sulfato amónico, cuya reacción debe mantenerse ligeramente ácida. Se opera a la temperatura ordinaria con una densidad de corriente comprendida entre 0,3 y un amperio por dcm^2.

Estos baños pierden la acidez con el uso porque en el cátodo se desprende inevitablemente algo de hidrógeno y, por lo tanto,

debe cuidarse de mantener la reacción ácida mediante la adición de ácido sulfúrico. Cuando los objetos que se recubren presentan un perfil complicado es conveniente operar a la temperatura de 40 a 45° C., para disminuir la resistencia del baño y evitar que el cinc se deposite de preferencia en las partes salientes del cátodo, y sobre todo, emplear un ánodo que se adapte en lo posible al relieve de aquel.

Cowpery Cowles emplean un baño de sulfato con ánodos insolubles de plomo en los cuales se forma ácido sulfúrico que es saturado fuera de la cuba electrolítica mediante óxido de cinc. Este procedimiento tiene por objeto substituir los ánodos de cinc por el óxido de este metal que es mucho más económico, pero exige el empleo de una tensión en las cubas bastante superior a la de los demás procedimientos con ánodo soluble.

En algunos casos puede ser conveniente el empleo de un baño alcalino; a continuación damos una fórmula que permite obtener buenos resultados:

Se disuelven 80 grs. de hidróxido potásico en medio litro de agua, se calienta y se añaden 40 grs. de hidrocarbonato de cinc, que se disuelve, después de lo cual se diluye hasta un litro. Se opera con la densidad de corriente de un amperio por dcm^2.

CAPÍTULO XXV

ELECTROMETALURGIA DEL HIERRO Y DE OTROS METALES

1. Depósitos electrolíticos de hierro. — La electrotermia tiene un vasto campo de aplicación en la siderurgia, especialmente en la afinación del hierro y en la fabricación del acero; en cambio, la obtención del hierro por electrólisis de sus disoluciones acuosas no puede ser económica más que cuando se trata de obtenerlo a un estado de puerza extraordinaria. El hierro electrolítico se distingue por su gran permeabilidad magnética y su débil fuerza coercitiva, propiedades que pueden ser muy útiles en la construcción de transformadores y de dínamos; además, contiene siempre una pequeña cantidad de hidrógeno que le comunica extraordinaria dureza, y se oxida mucho más difícilmente que las otras variedades de hierro industrial. Recientemente W. Pfanhauser ha llamado la atención sobre las aleaciones de hierro electrolítico con una pequeña cantidad de cobre, cuya resistencia a los agentes químicos y a la oxidación es extraordinaria. Por ahora, la única aplicación importante del depósito electrolítico del hierro consiste en el acerado de los clisés tipográficos destinados a grandes tiradas y de la cual se ha tratado ya en el capítulo dedicado a la galvanoplastia.

El hierro es más electronegativo que el hidrógeno y su precipitación catódica va acompañada de los mismos fenómenos y exige las mismas condiciones que el níquel y el cinc. Es inevitable que junto con el hierro precipite el hidrógeno en proporción tanto más elevada cuanto mayor es la acidez del electrólito y menor la concentración de los iones ferrosos. La elevación de la temperatura disminuye favorablemente la precipitación del hidrógeno y permite operar con densidades de corriente más elevadas. Como electrólito

sólo pueden emplearse las sales ferrosas puesto que las férricas exigirían su previa reducción catódica, que requiere un potencial negativo inferior al de la precipitación del hierro. Es indispensable la presencia de una débil acidez que impida la formación de hidrato ferroso en el cátodo, por lo cual suelen emplearse electrólitos que contienen ácido bórico libre o bicarbonato sódico, cuya exigua acidez es suficiente para eliminar los iones OH' que la separación del hidrógeno pueda ocasionar. Esta eliminación puede conseguirse también adicionando sales amoniacales, pues es sabido que en presencia de éstas no precipita el hidróxido ferroso por ser el producto de solubilidad de sus iones, $(C_{Fe^{\cdot\cdot}}) (C_{OH'})^2$, suficientemente grande en comparación a la concentración de los iones OH' que corresponden al equilibrio:

$$NH_4^{\cdot} + OH' \rightleftarrows NH_4OH$$

Se puede obtener un depósito de hierro grueso y muy puro, que solamente contiene el 0,003 por 100 de hidrógeno, empleando como electrólito una disolución que contenga por litro, 200 grs. de sulfato ferroso cristalizado, $FeSO_4,7H_2O$, 50 grs. de sulfato de magnesio, $MgSO_4,7H_2O$, y 3,3 grs. de bicarbonato sódico, empleando una densidad de corriente en el cátodo de 0,1 amperio por dcm². La pureza en carbono del hierro obtenido depende mucho de la que posea el ánodo, por lo cual éste debe ser lo más dulce posible.

Cuando haya necesidad de operar con densidades de corriente mayores, hasta con 20 amperios por dcm², se electrolizará de preferencia en caliente; el siguiente baño, debido a su gran concentración, posee una tensión de vapor tan pequeña que permite operar a 90° y hasta a 110°. Se prepara disolviendo 500 grs. de cloruro cálcico y 450 grs. de cloruro ferroso en 750 grs. de agua. La cantidad de hidrógeno que contiene el hierro depositado en este baño es tan pequeña que no llega a comunicarle la dureza y fragilidad que caracteriza al hierro electrolítico, y que, en general, obliga a calentarlo posteriormente a temperaturas elevadas para hacerlo maleable. Su pureza en carbono es también mucho mayor.

2. Otros metales. — Cuando se electroliza una disolución de cloruro de antimonio de una concentración superior al 10 por 100 en presencia de un exceso de ácido clorhídrico, empleando como cátodo un alambre de platino, se obtiene un metal blanco, brillante,

que al ser rascado se descompone con explosión dando vapores de cloruro antimonioso. Es este un caso notable de la precipitación de cuerpos no metálicos en el cátodo que en menor grado se presenta también en otras electrólisis. El antimonio explosivo está formado por una disolución sólida de este metal y su cloruro y representa un estado de sobresaturación inestable, en el que basta una ligerísima elevación de temperatura para que ambos componentes se separen violentamente.

El antimonio puede precipitarse en buenas condiciones en el cátodo empleando electrólitos muy diversos. Uno de ellos, que ha sido objeto de explotación industrial para obtener el antimonio de sus minerales sulfurados, es el sulfoantimonito; puede prepararse fácilmente tratando el sulfuro de antimonio por el sufhidrato sódico:

$$Sb_2S_3 + 6\,NaHS = Sb_2S_3 3Na_2S + 3\,H_2S$$

La electrólisis de esta disolución da en el cátodo un depósito de antimonio muy puro y compacto. Desgraciadamente, en el ánodo se forman una serie de productos de la oxidación del sulfuro sódico que hacen imposible una explotación económica capaz de substituir ventajosamente los procedimientos pirometalúrgicos corrientes. Siemens y Halske han pretendido vencer esta dificultad mediante el empleo de un diafragma para separar el anólito del católito. Después de la electrólisis queda en éste una disolución de sulfhidrato con la cual pueden disolverse nuevas cantidades de estibina. El anólito está constituído por una disolución de un cloruro alcalino y empleando un ánodo insoluble se obtiene cloro. Este procedimiento fué pronto abandonado y la misma suerte corrió el de Izart y Thomas en el que se empleaba como anólito una lejía de sosa.

Los depósitos de antimonio se utilizan con frecuencia en galvanostegia para comunicar a los metales una coloración gris azulada, parecida a la del acero recocido. Se emplea un electrólito que contiene 50 grs. de sal de Schlippe ($SbS_4Na_3,9H_2O$) y 25 grs. de carbonato de sosa cristalizado por litro. Como ánodo se emplea una placa de carbón. Con el mismo objeto se hacen depósitos de arsénico en un baño que se prepara de la siguiente manera: Para un litro de electrólito se disuelven 100 grs. de anhídrido arsenioso y 80 grs. de sosa en 0,5 litros de agua; se hierve hasta completa disolución del anhídrido arsenioso, se añaden 10 grs. de cianuro potásico y se diluye hasta un litro. Se emplean ánodos de carbón.

En el laboratorio, la posibilidad de obtener buenos depósitos de distintos metales es mucho mayor que en la técnica industrial, en primer lugar, porque no hay necesidad de tener en cuenta el precio de los reactivos que se emplean en la obtención de los electrólitos y, además, porque se puede vigilar con mucha atención la marcha de la electrólisis. De aquí el número de patentes concedidas para la electrometalurgia de todos los metales y que, en la mayoría de los casos, no han sido ensayados en grande escala. Lo más interesante referente a la electroquímica de las disoluciones acuosas y a sus aplicaciones industriales ha sido tratado en las páginas anteriores y ahora sólo queremos recordar algunos casos cuya importancia industrial es muy limitada.

El cadmio puede ser afinado electrolíticamente de la misma manera que el cinc, con la ventaja de que la formación del metal esponjoso es más difícil. Resultados excelentes en cuanto a las propiedades mecánicas del cadmio afinado, se obtienen con disoluciones de su fluosilicato.

El talio, el indio y el galio pueden también obtenerse electrolíticamente en muy buenas condiciones; pero la importancia de estos metales es tan limitada que nos dispensa de ocuparnos en ellos.

Quizás pueda llegar a adquirir importancia industrial el depósito electrolítico del cromo, metal muy resistente a la acción de los reactivos y de los agentes atmosféricos. Con un rendimiento bastante bueno precipita catódicamente en disoluciones de ácido crómico al 20 ó 30 por 100, adicionadas del 2 al 15 por 100 de sulfato crómico.

El cobalto puede substituir al níquel en el niquelado galvánico. Los baños electrolíticos tienen una composición análoga a los del níquel.

Los depósitos de paladio han adquirido cierta importancia para la fabricación de reflectores, porque este metal no se empaña cuando se somete a una temperatura elevada. Suelen emplearse disoluciones de cloruro paladioso, cloruro amónico y fosfato de sosa.

El radio metálico fué obtenido por primera vez por M. Curie y A. Debirne electrolíticamente, empleando como cátodo el mercurio; obtuvireon así una amalgama de radio de la cual se separó éste destilando el mercurio a una temperatura comprendida entre 400 y 700°C.

CAPÍTULO XXVI

ELECTRÓLISIS CON ÁNODOS SOLUBLES PARA LA OBTENCIÓN DE CUERPOS INSOLUBLES

1. Procedimiento para evitar el pasivado físico de los electrodos. — Sucede frecuentemente que los iones metálicos emitidos por el ánodo en actividad reaccionan tan pronto con el electrólito formando un compuesto insoluble, que éste queda adherido al electrodo e impide el paso de la corriente, si es mal conductor, o lo transforma en un electrodo prácticamente insoluble. A este fenómeno le hemos dado el nombre de pasivado físico. Tal es el caso de los ánodos de plomo en una disolución diluída de ácido sulfúrico; los iones $Pb^{····}$ emitidos por el ánodo reaccionan con los iones OH' del electrólito, dando peróxido de plomo que se separa inmediatamente junto al electrodo, donde se adhiere impidiendo la disolución posterior del mismo. En cambio, empleando como electrólito el ácido sulfúrico concentrado, en el cual la concentración de los iones OH', es inapreciable, es posible disolver casi cuantitativamente el plomo en su forma tetravalente porque el sulfato tetraplúmbico, $Pb(SO_4)_2$, formado, no se hidroliza y, siendo algo soluble en el ácido sulfúrico muy concentrado que rodea al ánodo, sólo precipita lejos del mismo. Por este procedimiento K. Elbs consiguió preparar el sulfato tetraplúmbico. Operando análogamente con disoluciones de ácido crómico y de ácido fosfórico, preparó las sales correspondientes del plomo tetravalente.

En general, cuando en el electrólito existe un anión que dé un compuesto insoluble con los cationes formados en el ánodo, el precipitado se forma junto a éste, lo recubre y resulta imposible su preparación en cantidades apreciables. Suponiendo que se elec-

trolizase la disolución de un carbonato alcalino con electrodos de plomo, los iones $Pb^{\cdot\cdot}$ emitidos por el ánodo encontrarían inmediatamente los iones CO_3'' que la corriente transporta hacia aquel electrodo y, por tanto, el precipitado de carbonato de plomo se formaría en el mismo lugar y momento en que apareciesen los iones $Pb^{\cdot\cdot}$. Este inconveniente puede evitarse añadiendo al electrólito un gran exceso de una sal cuyo anión no precipite con el plomo, tal como, por ejemplo, el clorato sódico; la corriente en este caso transportará de preferencia los iones más abundantes, o sea, los ClO_3', que se acumularán alrededor del ánodo transformándose en clorato de plomo soluble, mientras que los iones OH' y CO_3'', también transportados por la corriente, no podrán llegar al ánodo, porque antes han de encontrar los iones $Pb^{\cdot\cdot}$ que emigran hacia el cátodo y formar con ellos, lejos del ánodo, un precipitado de carbonato básico de plomo, llamado cerusa, cuya preparación por este procedimiento ha dado resultados industriales muy satisfactorios.

2. Preparación de la cerusa y de otros cuerpos insolubles por procedimientos electroquímicos. — C. Luckow emplea como electrólito una disolución al 1,5 por 100 de sales alcalinas de las cuales el 80 al 90 por 100 está formado por clorato sódico y el resto por carbonato de la misma base. Esta disolución circula continuamente por las cubas electrolíticas y por un filtro, donde se recoge la cerusa, y se satura con anhídrido carbónico el hidróxido sódico formado en los cátodos para regenerar los iones CO_3'' precipitados.

Substituyendo el carbonato sódico por ácido crómico, el mismo autor prepara el cromato de plomo, llamado amarillo de cromo o amarillo real. Ambos colores así preparados se distinguen por cubrir muy bien y por su pureza. El procedimiento electrolítico tiene además la ventaja de su salubridad.

Oettli prepara la cerusa electrolizando con electrodos de plomo una disolución de cloruro sódico en presencia de una corriente de anhídrido carbónico para carbonatar el hidróxido sódico formado en el cátodo, que luego reacciona con los iones $Pb^{\cdot\cdot}$ emitidos por el ánodo dando la cerusa. Empleando electrodos de cinc en una disolución de sulfato sódico, obtiene el mismo autor el hidróxido cíncico, que por calcinación da el óxido correspondiente, llamado blanco de cinc.

Por un procedimiento análogo pueden prepararse los hidróxidos cuproso y cúprico. Hemos dicho ya que el cobre se disuelve en el

ánodo dando simultáneamente iones cuprosos y cúpricos hasta que la relación entre las concentraciones de ambos iones en el electrólito alcanza un valor determinado. La concentración final de los iones cuprosos es muy pequeña, de suerte que, en una disolución de un sulfato alcalino, el cobre se disuelve prácticamente en su forma divalente. En una disolución de cloruros alcalinos los iones cuprosos desaparecen formando con aquéllos unas sales complejas muy pocos disociadas, hasta el punto de que la concentración posible de los iones $Cu^{\cdot}$ en presencia de los cloruros alcalinos es inferior a la necesaria para alcanzar el equilibrio entre los iones cuprosos y cúpricos de que antes hemos hablado. Por consiguiente, el cobre se disuelve formando casi exclusivamente la sal de su ión monovalente. Tanto en la disolución de un cloruro como en la de un sulfato alcalino en el cátodo se forma el hidróxido correspondiente y los iones OH' de éste al encontrar los iones cuprosos o cúpricos, según que se electrolice un cloruro o un sulfato, precipitan el hidróxido del cobre monovalente o divalente. Tenemos, pues, en este interesante ejemplo de la influencia del electrólito en la valencia de los iones emitidos por el ánodo un buen procedimiento electroquímico para preparar los hidróxidos del cobre.

Si bien desprovista de interés industrial, es muy curiosa la disolución anódica del hierro en una lejía concentrada de sosa cáustica. Electrolizando a unos 70° C. una disolución de hidróxido sódico de densidad comprendida entre 1,4 y 1,5 con un ánodo de hierro, de preferencia de fundición, se obtiene una sal de color rojo oscuro, que es el ferrato sódico, el cual corresponde a la fórmula Na_2FeO_4, con rendimientos casi teóricos.

Ejercicios prácticos. — Preparación del sulfato tetraplúmbico (1). Se dispone un amperímetro y una resistencia regulable que permita el paso de 10 amperios, en serie con la cuba electrolítica, formada por un vaso de vidrio cilíndrico de un litro de capacidad y un vaso de porcelana porosa de unos 250 cc. Dentro de éste se coloca una lámina de plomo que actúa de cátodo. Los ánodos formados por dos láminas de plomo de 5 × 10 cm, se colocan en el espacio anular comprendido entre los dos vasos, junto con un serpentín de vidrio por el cual se hace circular una corriente de agua fría que debe mantener la temperatura del electrólito inferior a 30°,

(1) K. Elbs, Zeitsch. für Elektroch., 6, 47; K. Elbs, y F. Fischer; id. id., 7, 343. K. Elbs y Nübling, id. id., 9, 780.

con el objeto de evitar la hidrólisis del sulfato tetraplúmbico. Como electrólito se emplearán unos 750 cc. de ácido sulfúrico de densidad comprendida entre 1,7 y 1,8. En el vaso poroso se coloca también ácido sulfúrico de concentración algo menor. Se cierra el circuito, manteniendo la intensidad de la corriente entre 5 y 7 amperios lo que se consigue fácilmente con unos 12 voltios. Si con este voltaje se obtuviese una corriente muy pequeña, de unas décimas de amperio, se atribuirá al pasivado de los ánodos y para obtener la intensidad deseada se puede añadir al anólito de 2 a 3 cc. de ácido clorhídrico doble normal; los iones Cl′ así introducidos impiden la pasividad y la corriente sube rápidamente hasta los valores señalados. Si se ha tenido que recurrir a este artificio, al principio, hay desprendimiento de cloro, pero muy pronto los gases anódicos presentan únicamente el olor característico del ozono. El tetrasulfato de plomo va depositándose en el fondo del vaso anódico, y cuando se juzga que se ha formado la cantidad necesaria se interrumpe la corriente, se vacía el anólito en un frasco de vidrio que pueda cerrarse bien y se deja en reposo un par de días. Seguidamente se decanta el ácido sulfúrico, se lleva el tetrasulfato de plomo a una placa de porcelana porosa que se guarda en un desecador de ácido sulfúrico hasta que esté perfectamente seco y rápidamente, para evitar la hidrólisis que provocaría la humedad del aire, se coloca en un frasco de vidrio con tapón esmerilado.

Preparación de los hidróxidos cuproso y cúprico. — Se montan en serie dos cubas electrolíticas de unos 500 cc. de capacidad provistas, la primera, de una disolución al 15 por 100 de sal común y la segunda de otra disolución al 5 por 100 de sulfato sódico. Los cátodos estarán formados por láminas de platino o de hierro y los ánodos por chapas de cobre de un decímetro de superficie. Se opera con la intensidad de tres amperios y se recogen los precipitados de hidróxido cuproso (en la cuba con cloruro sódico) y cúprico (en el electrólito formado por el sulfato sódico) se lavan y secan. Si se prefiere, pueden transformarse en los óxidos correspondientes hirviendo durante algunos minutos los electrólitos con los respectivos precipitados.

Preparación electrolítica de la cerusa. — El electrólito será una disolución al 1,5 por 100 de una mezcla formada por 80 partes de clorato sódico y 28 partes de carbonato de sosa, y se mantendrá ligeramente alcalino durante toda la operación. La cuba electrolítica puede ser un vaso de acumulador que llevará en sus caras ma-

yores dos láminas de plomo de un dcm^2 de superficie; la que actúe de cátodo se envuelve en un trozo de muselina para evitar que las partículas del mismo que puedan desprenderse durante la electrólisis se depositen junto con la cerusa y le comuniquen un tono oscuro. Se electroliza con 0,5 amperios haciendo borbotar en la cuba una corriente continua de anhídrido carbónico cuya velocidad se regula de manera que el electrólito conserve una débil reacción alcalina. La cerusa se deposita en el fondo de la cuba electrolítica y basta lavarla y filtrarla cuando se juzgue suficiente la cantidad obtenida.

CAPÍTULO XXVII

PILAS ELÉCTRICAS

1. Historia del desarrollo de las pilas. — La primera pila conocida fué descubierta por Volta en el año 1800 y con ella se hicieron los primeros trabajos sobre la Electroquímica. Antes de la invención de la dínamo, las pilas eran el único manantial de energía eléctrica que podía suministrar el flúido eléctrico en cantidad suficiente para observar los fenómenos químicos provocados por la corriente; actualmente su funcionamiento resulta demasiado caro y sólo se aplican en pequeñas instalaciones, como las de timbres eléctricos; motores de explosión, lámparas de bolsillo, etc. Científicamente conservan interés los patrones de fuerzas electromotrices de que ya hemos hablado en el capítulo VII.

La primitiva pila de Volta consistía en una serie de pares de discos de plata y de cinc separados por un cartón húmedo y colocados en el mismo orden unos encima de otros formando una pila; de aquí el nombre que hasta hoy se ha conservado para esta clase de generadores eléctricos. Para Volta la f. e. m. se establecía en el contacto de los dos metales; actualmente sabemos que la f. e. m. y la corriente provienen de una reacción química que tiene lugar entre los metales y el líquido que los separa, es decir, el agua con que se humedecían los cartones de la pila de Volta. La reacción que tiene lugar es la siguiente:

$$Zn + H_2O = ZnO + H_2$$

y por eso las placas de cinc se oxidan rápidamente cuando funciona la pila y, al mismo tiempo se desprende hidrógeno sobre los

discos de plata. Tanto el uno como el otro de los productos de esta reacción, al acumularse sobre las placas, aumentan considerablemente la resistencia eléctrica y al mismo tiempo ocasionan una fuerza contraelectromotriz que hace disminuir la intensidad de la corriente producida por la pila. Por eso la pila de Volta se polariza rápidamente.

Para evitar esta polarización es preciso alejar de los electrodos el óxido de cinc y el hidrógeno a medida que se forman. Con este objeto Smee empleó una lámina de cinc y otra de platino o de plata platinada sumergidas en una disolución de ácido sulfúrico, con lo cual el óxido de cinc se transforma en sulfato soluble y el hidrógeno se desprende en el estado gaseoso sobre el electrodo de platino. La reacción en la pila de Smee es la siguiente:

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$$

El hidrógeno al desprenderse no ocasiona un aumento sensible de la resistencia de la pila, pero no evita la polarización porque convierte la placa de platino en un electrodo de hidrógeno. Grove, con la pila que lleva su nombre, va un poco más allá y elimina por completo el hidrógeno, rodeando el electrodo de un cuerpo que reacciona con aquél; este cuerpo es el ácido nítrico que es reducido a ácido nitroso por el hidrógeno naciente. La pila de Grove consiste en un electrodo de platino (que Bunsen substituyó más tarde por un trozo de carbón de retorta) sumergido en ácido nítrico contenido en un vaso poroso; alrededor de este vaso se halla una disolución diluída de ácido sulfúrico que contiene una lámina de cinc, el polo negativo de la pila.

La reducción del ácido nítrico por el hidrógeno naciente da lugar a la formación de vapores nitrosos, lo que hace muy incómodo el manejo de las pilas de Grove y de Bunsen. Poggendorf utilizó por primera vez el ácido crómico como despolarizante, cuya reducción produce sales crómicas que no son volátiles. La forma de las pilas con ácido crómico varía de todos los modos imaginables; una de ellas que ha tenido mucha aplicación es la de Grenet, en la cual los polos positivos de carbón y el negativo de cinc están sumergidos en el mismo líquido constituído por una disolución de ácido sulfúrico y bicromato potásico.

2. **Pilas industriales.** — En todas las pilas que acabamos de citar, el polo positivo está constituído por cinc que durante el paso

de la corriente se disuelve; la formación de los iones $Zn^{\cdot\cdot}$ deja sobre el electrodo dos electrones negativos. En el polo positivo existe un cuerpo capaz de oxidar el hidrógeno precipitado por la corriente. Si en vez de precipitar hidrógeno se depositase un sólido o líquido conductor es evidente que dejaría de ser indispensable el despolarizante; tal es el caso de la pila de Daniell, que hemos descrito en otro lugar, en la cual sobre el polo positivo se deposita el cobre de la disolución de sulfato cúprico que le rodea. Daniell imaginó la pila que lleva su nombre en 1836 y actualmente todavía tiene aplicaciones, si bien se ha eliminado el vaso poroso que aumentaba considerablemente la resistencia interior sin evitar, en absoluto, que se mezclasen las disoluciones de sulfato de cinc y de sulfato de cobre. El cinc empleado como polo negativo teóricamente podría substituirse por otros metales más o menos electropositivos pero en la práctica no resultaría ventajoso; actualmente se amalgama la superficie para que sea atacado más regularmente y no se disuelva a circuito abierto. La forma más corriente de la pila de Daniell es la de la gravedad, llamada así porque la separación de los dos líquidos tiene lugar aprovechando la diferencia de sus densidades. En el fondo de un vaso de vidrio se halla un electrodo de cobre recubierto con cristales pequeños de sulfato cúprico y una disolución saturada de esta sal. Sobre esta disolución se vierte cuidadosamente, para evitar que se mezclen, otra disolución diluída de ácido sulfúrico, en la cual se coloca un electrodo horizontal de cinc. A circuito cerrado el transporte de los iones impide que el cobre pueda llegar al electrodo de cinc, lo cual originaría el rápido desgaste de éste. De aquí la conveniencia de mantener siempre los dos polos unidos a través de una resistencia de muchos ohmios, con lo cual la pila produce continuamente una corriente que evita la difusión del cobre hacia el polo negativo.

La pila de Lalande consiste en un electrodo de cinc que se disuelve bajo la forma de cincato sódico o potásico en una disolución del 20 al 30 por 100 de sosa o de potasa cáustica. El despolarizante es el óxido de cobre que recubre el polo positivo de la pila. El hidrógeno que debería desprenderse reduce el óxido de cobre a cobre metálico y se transforma en agua. Para evitar la carbonatación de la lejía cáustica por el anhídrido carbónico contenido en el aire se recubre al electrólito de una capa de aceite mineral. El procedimiento de Lalande para preparar la placa porosa de óxido de cobre consiste en comprimir una mezcla húmeda del óxido con el

4 al 5 por 100 de arcilla y el 6 al 8 por 100 de alquitrán, después de lo cual se calienta al rojo. Como el óxido de cobre es muy poco conductor antes de usar estos electrodos hay que reducirlos en la superficie, lo cual se consigue con polvo de cinc; el cobre así formado sirve para conducir la corriente. La reacción en virtud de la cual funciona la pila de Lalande, es la siguiente:

$$Zn + 2NaOH + CuO = Na_2ZnO_2 + H_2O + Cu + 2 \times 96500 \text{ culombios}.$$

Una pila frecuentemente empleada es la de Leclanché. Consiste en una barrita de cinc sumergida en una disolución de cloruro amónico y un electrodo de carbón rodeado de bióxido de manganeso, contenido en un diafragma poroso que se sumerge también en la disolución de sal amoníaco. Las reacciones que tienen lugar en la pila de Leclanché a circuito cerrado pueden interpretarse de la siguiente manera. El cinc del polo negativo pasa al estado de ión,

$$Zn + 2 \oplus \rightarrow Zn^{\cdot\cdot}$$

dejando en libertad dos cargas eléctricas negativas equivalentes a 2×96500 culombios. En el polo positivo esta cantidad de electricidad produce dos iones OH' por la reacción:

$$H_2O + MnO_2 + 2 \ominus \rightarrow MnO + 2OH'$$

Por tanto, el potencial del polo positivo vendrá expresado por:

$$\varepsilon = \frac{1{,}98 \times 10^{-4}}{2} T \times \log \frac{kC_{MnO_2} C_{H_2O}}{C_{MnO}(C_{OH'})^2}$$

en cuya expresión C_{MnO_2}, C_{H_2O}, C_{MnO} y $C_{OH'}$ representan las concentraciones de los cuerpos indicados por los subíndices. Si tenemos en cuenta que la concentración del agua, por ser muy grande, puede considerarse como constante y que las del óxido manganoso y del peróxido de manganeso, siendo estos cuerpos sólidos, estarán en la disolución a la concentración, también constante, que corresponde a su solubilidad, la fórmula anterior puede convertirse en la siguiente:

$$\varepsilon = \frac{1{,}98 \times 10^{-4}}{2} T \times \log \frac{K}{(C_{OH'})^2}$$

de la cual se deduce que el potencial disminuye al aumentar la concentración de los iones OH′. Como durante el funcionamiento de la pila estos iones, formados en el polo positivo, se acumulan a su alrededor, debido a la dificultad con que se difunden a través de la masa porosa de carbón y de peróxido de manganeso, el potencial debe disminuir. Efectivamente, la f. e. m. de la pila Leclanché disminuye rápidamente a circuito cerrado, tanto más deprisa cuanto mayor es la intensidad de la corriente que produce. Para que recupere su f. e. m. normal es preciso dejarla en reposo durante algún tiempo hasta que los iones OH′ se hayan difundido en el electrólito. Estos y los iones cinc formados en el polo negativo reaccionan con el cloruro amónico de la disolución dando cloruro de cinc y amoníaco,

$$Zn^{\cdot\cdot} + 2OH' + 2NH_4Cl = 2NH_3 + 2H_2O + ZnCl_2,$$

de suerte que, la reacción total de la pila de Leclanché será:

$$Zn + MnO_2 + 2NH_4Cl = ZnCl_2 + MnO + 2NH_3$$
$$+ H_2O + 2 \times 96500 \text{ culombios.}$$

La pila Leclanché se halla en el mercado bajo formas muy distintas. Una de ellas es la llamada pila seca, que generalmente consiste en un recipiente de cinc, que actúa de polo negativo, y un electrodo formado por carbón y bióxido de manganeso separado de la caja por una masa de serrín, pulpa de remolacha, agar-agar, etcétera, humedecida con una disolución concentrada de cloruro amónico. La teoría de estas pilas, por tanto, es exactamente igual a la que hemos explicado.

3. **Elemento de carbón.** — El aprovechamiento de la energía que se pone en libertad cuando quema el carbón se hace hoy por intermedio de una máquina de vapor y de una dínamo. Esta transformación es tan poco económica que sólo aprovecha, en las condiciones más favorables, el 15 por 100 de la energía libre de la reacción:

$$C + O_2 = CO_2$$

De aquí los esfuerzos realizados para obtener la energía eléctrica directamente del carbón. Uno de los procedimientos que resuelven muy imperfectamente esta cuestión es el de las pilas termoeléctri-

cas, de las cuales no nos ocupamos en este libro, porque nada tienen que ver con la Electroquímica. Otro procedimiento consiste en realizar una pila en la que uno de los electrodos esté constituído por carbón que al producir corriente se oxide mediante el oxígeno de la atmósfera. Tal es la pila de Jaques que puede representarse esquemáticamente de la manera siguiente:

$$C \mid NaOH \mid Fe$$

El electrólito está formado por sosa cáustica fundida y alrededor del electrodo de hierro se inyecta aire con el cual el carbón es oxidado produciendo una corriente eléctrica. Naturalmente, el anhídrido carbónico formado carbonata la sosa cáustica, el electrólito se agota rápidamente y la pila resulta absolutamente desprovista de valor económico.

Investigaciones de Haber han demostrado que la pila de Jaques debe considerarse como un electrodo de hidrógeno. En efecto, el carbono por la acción del oxígeno se transforma en óxido de carbono y luego se carga de hidrógeno por la reacción

$$CO + 2NaOH \rightleftarrows Na_2CO_3 + 2H$$

Por tanto, el funcionamiento de la pila está ligado a la transformación de la sosa cáustica en carbonato y no puede ser económica. El problema continúa, pues, sin resolver; la dificultad, que por ahora parece insuperable, consiste en hallar un electrólitro en el cual se disuelvan simultáneamente el carbón y el oxígeno.

Problema 43. — Determinar la cantidad de óxido de cobre, de sosa cáustica y de cinc que se gastará en una pila Lalande por cada amperio-hora producido.

Problema 44. — Suponiendo que la f. e. m. de una pila Daniell sea de 1,1 voltios y su resistencia interior de 0,2 ohmios, calcular la cantidad de cinc y de sulfato de cobre necesarios para obtener un kilowatio-hora sobre una resistencia exterior de 1 ohmio.

Problema 45. — Calcular los amperios-hora que puede producir una pila Leclanché cuyo polo de cinc pesa 200 grs.

CAPÍTULO XXVIII

ACUMULADORES

1. **Definición.** — Un acumulador es una pila que puede ser regenerada por una corriente contraria a la que ella produce. En este caso se hallan todas las pilas reversibles y, para citar una, recordaremos la de Daniell; si por uno de estos elementos agotados hacemos pasar una corriente que entre por el polo positivo, el cobre se disolverá en el ánodo y el cinc precipitará en el cátodo regenerando la pila. Pero un acumulador, para que sea práctico, necesita reunir una serie de condiciones difíciles de hallar en un sólo elemento, tales como la facilidad de la carga, almacenando mucha energía en un volumen y peso pequeños, larga duración, etc. El más extendido de todos los acumuladores es el de plomo y de él nos ocuparemos de preferencia, sin olvidar el acumulador Edison, al que parece reservado un brillante porvenir.

2. **Teoría de los acumuladores de plomo.** — El acumulador de plomo fué inventado por G. Planté en 1860. Su forma original consistía en dos láminas de plomo separadas por un paño o por una tira de caucho, arrolladas juntas sin tocarse y sumergidas en una disolución de ácido sulfúrico. La batería se cargaba repetidas veces en sentidos opuestos, con períodos de reposo cada vez más largos, hasta que su capacidad se consideraba suficiente.

El acumulador de plomo cargado (comparable a una pila dispuesta para funcionar) consiste en una lámina de este metal recubierta de peróxido de plomo, u óxido pulga, PbO_2, que actúa de polo positivo y se reconoce fácilmente por su color pardo; otra

lámina de plomo recubierta de plomo esponjoso, finamente dividido, que le comunica un color gris, constituye el polo negativo del generador. Ambos electrodos están sumergidos en una disolución de ácido sulfúrico al 18-23 por 100 (densidad 1,14 - 1,17).

Durante la descarga el hidrógeno del ácido sulfúrico reacciona con el peróxido de plomo de la placa positiva y lo transforma en óxido, que luego pasa a sulfato según la reacción siguiente:

$$PbO_2 + H_2 + H_2SO_4 = PbSO_4 + 2H_2O \qquad (1)$$

Al mismo tiempo, el radical SO_4 se deposita sobre la placa negativa y transforma el plomo esponjoso en sulfato,

$$Pb + SO_4 = PbSO_4 \qquad (2)$$

Sumando estas dos ecuaciones se tiene la reacción total de descarga que será:

$$PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 = 2PbSO_4 + 2H_2O$$

El origen de la corriente producida está en el cambio de valencias que sufre el plomo. En efecto, este metal en el peróxido funciona como tetravalente y para convertirse en sulfato ha de perder dos valencias, o sea, dos cargas positivas por átomo. Por lo tanto, cada molécula-gramo de peróxido de plomo, al convertirse en sulfato, deja en libertad 96500×2 culombios, los cuales circulan por el circuito exterior y suministran al plomo esponjoso de la placa negativa las dos cargas que necesita para pasar al estado de sulfato de plomo.

De lo dicho se desprende que al final de la descarga los dos electrodos estarán recubiertos de sulfato de plomo y como, para formarlo a expensas del peróxido y del plomo esponjoso, se necesita ácido sulfúrico, la concentración de éste en el electrólito debe disminuir.

Durante la carga tienen lugar los mismos fenómenos en sentido inverso, es decir, en el ánodo hay formación de peróxido de plomo a expensas del sulfato y en el cátodo reducción de éste sulfato a plomo metálico. Al mismo tiempo vuelve al electrólito el ácido sulfúrico que desapareció durante el período de descarga.

Por lo tanto, las modificaciones del acumulador durante la carga y la descarga pueden representarse por la siguiente ecuación reversible:

$$PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 \underset{\text{carga}}{\overset{\text{descarga}}{\rightleftarrows}} 2PbSO_4 + 2H_2O$$

que produce o absorbe 2 × 96500 culombios.

Esta teoría, debida a Gladstone y a Tribe, explica perfectamente las reacciones químicas que tienen lugar en e lacumulador. Para explicar y calcular las relaciones entre las diferentes variables que intervienen, es preciso recurrir a otras teorías más complicadas que no caben en este libro. El lector que desee una información más detallada sobre este asunto puede consultar la obra de Max Le Blanc citada en la bibliografía general, y la de Dolezalek (1).

3. Curva de carga. — La variación de la f. e. m. de un acumulador en función del tiempo puede verse en la figura 36. En los primeros momentos de la carga la tensión entre los bornes del acumulador sube bruscamente porque, según sabemos, se forma ácido sulfúrico junto a los electrodos y la f. e. m. crece con la concentra-

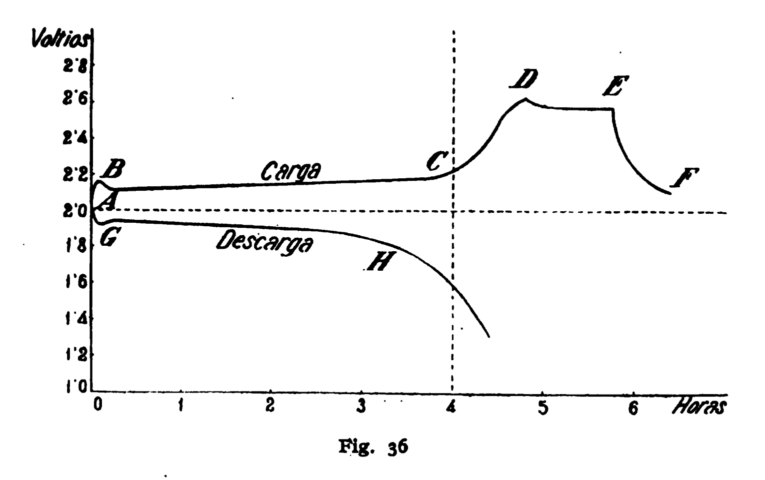


Fig. 36

(1) F. Dolezalek, Die Theorie des Bleiakkumulators, Halle 1901.

ción de éste; muy pronto, sin embargo, la difusión y la formación del ácido se compensan y entonces el potencial sube lentamente a medida que el ácido sulfúrico se acumula en el electrólito. Al llegar a *C*, al cabo de cuatro horas para el acumulador considerado, la tensión sube rápidamente porque todo el sulfato de plomo ha sido transformado en peróxido y en plomo esponjoso y la corriente debe emplearse en el desprendimiento de oxígeno y de hidrógeno; efectivamente, un enérgico desprendimiento de gases marca este período final de la carga. En *D* toda la materia activa del acumulador ha sido ya transformada y la corriente se invierte exclusivamente en la descomposición del agua. El potencial máximo que se alcanza es de 2,6 voltios y si, en el momento representado por el punto *E*, interrumpimos la corriente de carga la tensión baja rápidamente y queda entre 2 y 2,2 voltios, que es la f. e. m. que se ha empleado durante el período principal de la carga.

4. Curva de descarga. — Suponemos que el acumulador se ha dejado en reposo todo el tiempo necesario para que su tensión baje espontáneamente a circuito abierto hasta 2 voltios. Si entonces descargamos sobre una resistencia, de manera que la intensidad se conserve constantemente igual a la intensidad con que antes lo hemos cargado, observaremos que el potencial baja rápidamente en los primeros momentos hasta *G*. En los electrodos se consume ácido sulfúrico y, por tanto, al principio la concentración de éste alrededor de aquellos disminuye bruscamente; de aquí la caída rápida de la tensión. Poco tiempo después se establece un régimen durante el cual el ácido sulfúrico desaparecido es compensado por el que llega por difusión: entonces la tensión baja lentamente desde 1,95 hasta 1.8 voltios, a medida que desaparece el ácido sulfúrico del electrólito. Finalmente, la tensión baja rápidamente, cuando toda la masa activa de las placas ha sido transformada en sulfato de plomo.

5. Rendimiento de un acumulador. — La marcha de estas curvas depende de muchas variables, especialmente de la intensidad con que se hagan las cargas y descargas. Cuanto mayor es ésta mayor es también la diferencia entre las tensiones de carga y de descarga. La energía que puede suministrar un acumulador cargado es siempre inferior a la que se ha empleado para cargarlo. En efecto, si llamamos *R* a la resistencia interior del elemento e *I* a

la intensidad de la carga y de la descarga, en cada segundo durante la carga se emplean I^2R watios en vencer dicha resistencia y esta energía se pierde bajo la forma de calor. Análogamente se pierden otros I^2R watios durante la descarga. Una pérdida, mucho mayor todavía, representa el hecho de que para la carga se necesita una f. e. m. bastante superior a la que suministra el acumulador durante la descarga. En la figura 36 puede verse que la f. e. m. de carga varía entre 2,1 y 2,2 voltios, mientras que en la descarga solo puede disponerse de 1,94 a 1,8 voltios. Por lo tanto, en este caso, el valor maximo de la relación entre la energía producida por la descarga y la empleada en cargarlo estará comprendida entre 1,94:2,1 y 1,8:2,2.

Prácticamente se llama capacidad de un acumulador al número de amperios-hora que pueden obtenerse del mismo cuando se descarga hasta que su f. e. m., queda reducida a 9/10 de la original. Una descarga más completa originaría una caída rápida de la f. e. m. (como puede verse en *H*, fig. 36) y el plomo de la placa negativa se transformaría tan completamente en sulfato que, luego, cuando se intentase cargarlo, faltarían los nervios de plomo metálico que conducen la corriente al sulfato de plomo y, por tanto, sería imposible volverlo a reducir. Por esta razón hay que evitar en absoluto que la descarga de un acumulador de plomo se complete más allá de lo necesario para reducir en un décimo la f. e. m. primitiva.

Se llama rendimiento en cantidad de un acumulador a la relación entre el número de amperios-hora que pueden obtenerse durante la descarga y el número de amperios-hora empleados en la carga. En un buen acumulador varía entre el 94 y el 96 por 100.

El rendimiento en energía, que es la relación entre la energía obtenida en el circuito externo durante la descarga y la energía empleada en la carga, varía entre el 75 y el 85 por 100. La causa de estos valores, relativamente tan bajos, se ha explicado anteriormente por la diferencia entre los potenciales de carga y de descarga.

La capacidad de un acumulador y, por tanto, el rendimiento, varía mucho con el régimen de carga y de descarga como puede verse en el cuadro siguiente, que se refiere a un buen acumulador:

Tiempo de carga	3	5	7	10	horas
Intensidad de la corriente ..	18	12	9,5	7,5	amperios
Capacidad	54	60	65	73	amperios-hora

6. Manejo de los acumuladores. — Ya hemos dicho que los acumuladores de plomo nunca deben ser descargados completamente. Tampoco deben dejarse largo tiempo sin cargar porque el sulfato de plomo, que en un acumulador en buen estado, forma cristales finísimos, se convertiría poco a poco en otros cristales mayores, difíciles de atacar por la electrólisis, que ofrecen mayor resistencia al paso de la corriente y que, por tanto, son inactivos. Se dice entonces que el acumulador está sulfatado.

Si un acumulador se deja cargado a circuito abierto durante muchos días el número de amperios-hora que luego pueden obtenerse durante la descarga disminuye continuamente; el acumulador sufre una descarga espontánea que, en el caso más favorable, es del 1 al 2 por 100 diario de su capacidad total. Si el ácido es impuro esta descarga puede ser mucho mayor; especialmente perjudicial es el platino, pues basta una parte de este metal en un millón de partes del ácido para provocar una descarga espontánea muy rápida. Se atribuye la acción del platino a su precipitación sobre las placas, con lo cual se forma un elemento local en corto circuito en el que el plomo actúa de electrodo soluble y sobre el platino se desprende el hidrógeno. También es muy perjudicial el hierro porque, en el estado de sal ferrosa, se oxida en la placa positiva y cuando, por difusión, la sal férrica llega a la placa negativa la descarga y pasa de nuevo a sal del hierro divalente capaz de repetir el ciclo de una manera indefinida, originando la descarga de ambas placas. Además, durante la carga el hierro se deposita sobre la placa negativa y provoca un desprendimiento abundante de hidrógeno antes de que el acumulador esté completamente cargado. La causa de este fenómeno debe atribuirse a que el hidrógeno presenta sobre el hierro muy poca sobretensión y, por tanto, empieza a desprenderse mucho antes de alcanzar el potencial que para ello requiere sobre el plomo. El ácido sulfúrico que se emplea para los acumuladores no debe precipitar cuando se le añade un exceso de amoníaco.

La cantidad mínima de ácido sulfúrico al 22 por 100 que debe contener un acumulador es de 25 cc. por amperio-hora y, aun, conviene que sea mayor.

7. Construcción de los acumuladores de plomo. — La formación de las placas del acumulador por el método Planté, que se ha explicado al principio de este capítulo, requiere mucho tiempo y

mucho trabajo. Metzger y Faure, independiente y simultáneamente idearon un método de formación rápida que consiste en aplicar la masa activa sobre el plomo en forma de óxidos de este metal. Más tarde se perfeccionó el procedimiento de Planté, y hoy se construyen acumuladores por ambos sistemas.

Actualmente el procedimiento de Planté se realiza de la siguiente manera. Se empieza por dar a la lámina de plomo una gran superficie, ya sea mecánicamente, o por fusión en moldes adecuados, y luego se procede a la formación de la masa activa. Para ello puede atacarse por un ácido que reaccione con el plomo transformándole en una sal insoluble, por ejemplo, una mezcla de ácidos sulfúrico y nítrico, que produce una capa de sulfato de plomo de bastante espesor, y que luego electrolíticamente se reduce a plomo metálico, si se trata de preparar una placa negativa, o se oxida hasta formar el peróxido, si se destina a una placa positiva. Otro procedimiento para formar la masa activa consiste en emplear la placa como electrodo positivo en una disolución de ácido sulfúrico y de una sal cuyo anión dé con el plomo un compuesto soluble, tales como los acetatos, tartratos, cloruros, nitratos, cloratos o percloratos. La descarga de estos aniones ocasiona la disolución del plomo que forma la placa anódica y los iones $Pb^{\cdot\cdot}$ formados, al alejarse del ánodo, encuentran los SO_4'' del ácido sulfúrico y se transforman en sulfato de plomo insoluble. Este cuerpo precipita muy cerca del ánodo, pero no en su misma superficie, de suerte que, si bien se adhiere al electrodo, no le recubre perfectamente, y queda siempre la posibilidad de que el proceso anódico siga invertiéndose en la disolución del plomo, de modo que pueda obtenerse una capa muy gruesa y adherente de sulfato, que luego se transforma en plomo metálico o en peróxido. Si el ácido sulfúrico no contuviese alguna de las sales citadas, como en el caso de la formación por el método primitivo de Planté, en el primer momento de la electrólisis, se formarían también los iones $Pb^{\cdot\cdot}$ pero estos se transformarían inmediatamente en sulfato, que recubre perfectamente al plomo, provoca una elevación del potencial (polarización física) y origina la formación de los iones $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ y, por hidrólisis de éstos, la del PbO_2. Este cuerpo así formado constituye una capa muy delgada y, por tanto, representa una capacidad muy pequeña.

Los electrodos formados por el procedimiento de Faure están constituídos por una armazón de plomo duro (que contiene el 5 por 100 de antimonio) de formas muy distintas, en el cual se fija la masa

activa. Estas se colocan generalmente en pequeñas cajas sujetas en la armazón, o bien, se fija sobre ésta en forma de pastillas. Tienen la ventaja de que permiten obtener grandes capacidades en pequeño peso; en cambio, presentan el inconveniente de que la masa activa salta con mucha facilidad. Además, si se emplean como placa negativa, el plomo tiende a contraerse cristalizando cada vez en cristales mayores, lo cual origina una falta de contacto entre la masa activa y la armazón y una disminución de la capacidad; para evitarlo se les da una capacidad mucho mayor que a la placa positiva y se le añaden substancias insolubles e inactivas, tales como el cok, la porcelana, la piedra pómez, etc. La masa activa de los electrodos se desprende, principalmente, porque las placas se comban al cargarse y descargarse de una manera desigual. Por esta razón las placas extremas de un acumulador son siempre negativas, pues en estas la masa activa se desprende mucho más difícilmente que en las positivas y, por tanto, no es tan perjudicial que se carguen por una sola cara y que, a consecuencia de ello, se comben.

La masa que se aplica sobre la armazón de plomo generalmente es una pasta de un óxido de este metal y de ácido sulfúrico; la transformación de esta pasta en plomo metálico o en peróxido se realiza electrolíticamente.

En el mercado se encuentran acumuladores formados exclusivamente por el procedimiento de Planté o de Faure. En muchos tipos cada una de las placas está formada por un procedimiento distinto. En general, puede afirmarse que la formación Planté conduce a acumuladores muy resistentes mecánicamente, pero de poca capacidad comparada con el peso; por el contrario, los acumuladores del tipo Faure son ligeros, pero se inutilizan más fácilmente por desprendimiento de la masa activa.

El recipiente que contiene el electrólito y las placas es generalmente de vidrio o de ebonita. El número de placas es muy variable; se colocan en paralelo de manera que las extremas sean negativas. Entre ellas se disponen varillas de vidrio para evitar que se formen cortos circuitos que inutilizarían rápidamente al acumulador. Actualmente se emplean con este mismo objeto tablas muy delgadas de madera, perviamente lavadas con una disolución de sosa cáustica para eliminar las resinas y las grasas, Es evidente que para impedir los cortos circuitos estas tablas han de ser mucho más eficaces que las varillas; su resistencia eléctrica es mayor, pero, en cambio,

permiten disponer las placas mucho más cerca unas de otras, con lo cual se ahorra resistencia y espacio.

8. Acumuladores alcalinos o de Edison. — Los únicos acumuladores con electrólito alcalino que tienen importancia industrial son los que llevan el nombre de su inventor, Th. A. Edison. El material activo del polo positivo es una mezcla de óxidos de níquel y el del electrodo negativo hierro finamente dividido. El electrólito está constituído por una disolución de potasa cáustica al 21 por 100 con una pequeña cantidad de hidróxido de litio. Su f. e. m. durante la descarga es de unos 1,2 voltios.

Del hidróxido de níquel derivan por oxidación los peróxidos hidratados Ni_3O_4, Ni_2O_3 y NiO_2; al Ni_2O_3 se le llama óxido niquélico y corresponde al níquel trivalente. El Ni_3O_4 puede considerarse también como una disolución sólida del óxido niquélico y del niqueloso, NiO. El primer producto de la oxidación química o electroquímica del hidróxido niqueloso es el peróxido, NiO_2; este cuerpo es poco estable y si se halla en contacto con el óxido niqueloso se transforma rápidamente en óxido niquélico:

$$NiO + NiO_2 = Ni_2O_3 \qquad (1)$$

Cuando es puro tampoco posee estabilidad y se transforma en Ni_2O_3 y oxígeno

$$2NiO_2 = Ni_2O_3 + O \qquad (2)$$

La placa positiva de un acumulador Edison cuando ha sido recientemente cargada presenta un potencial positivo de 0,88 voltios que corresponde al peróxido, NiO_2. Cuando se le deja algunas horas en reposo desprende oxígeno y su potencial desciende a 0,78 voltios que es la tensión de un electrodo recubierto de óxido niquélico, formado por la reacción (2) que tiene lugar espontáneamente. Si se descarga la placa inmediatamente después de cargada con una intensidad constante, se obtiene la curva de descarga representada en la figura 37. El potencial pasa rápidamente de *A* a *B*, en cuyo punto todo el NiO_2 se halla ya transformado en Ni_2O_3, y luego permanece casi constante hasta *C* en cuyo momento cae bruscamente hasta *D*, que es el potencial correspondiente al óxido Ni_3O_4. Cuando en *E* todo este óxido ha desaparecido, el potencial

se hace negativo y la placa se halla completamente descargada. Por lo tanto, la reacción que en esta placa tiene lugar durante la descarga consiste en la transformación del NiO_2 en hidróxido niqueloso, en la cual el níquel pasa de tetravalente a divalente y, por tanto, se ponen en libertad dos cargas positivas, o sean 2 × 96500 culombios por molécula-gramo de peróxido. La reac-

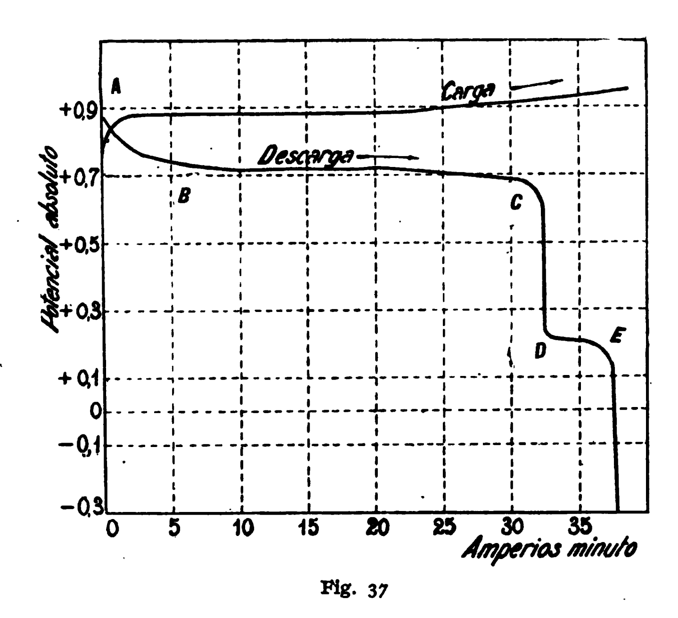


Fig. 37

ción, teniendo en cuenta el agua de hidratación de los óxidos, podrá representarse de la manera siguiente:

$$Ni_2O_3,1,2H_2O + 1,8H_2O \rightleftarrows 2Ni(OH)_2 + 2\dot{O}H' + 2 \times 96500 \text{ culombios.}$$

en la cual se hace caso omiso del NiO_2 porque este cuerpo casi siempre se descompone espontáneamente antes de la descarga.

Esta reacción la hemos representado como un equilibrio químico porque durante la carga del acumulador se verifica en sentido inverso de manera que el óxido niqueloso vuelve a oxidarse trans-

formándose en niquélico. Observando la curva de carga se ve que la tensión se mantiene alrededor de 0,9 voltios, es decir, del potencial de un electrodo de peróxido de níquel. En efecto, este es el cuerpo formado por oxidación electroquímica, pero mientras exista hidróxido niqueloso sin transformar la reacción (1) le convierte en óxido niquélico. Al final de la carga, cuando ha desaparecido todo el hidróxido niqueloso, puede existir el peróxido pero este cuerpo se descompone rápidamente y llega a un estado de régimen constante en que a cada momento la cantidad formada por la corriente eléctrica queda equilibrada por la descomposición espontánea:

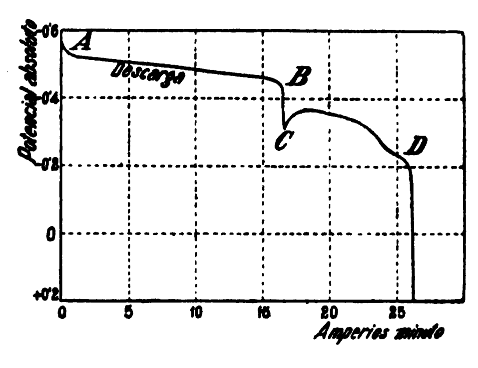


Fig. 38

Entonces todo el proceso anódico se invierte en el desprendimiento de oxígeno.

En un acumulador cargado la masa activa de la placa negativa está constituída por hierro finamente dividido que se obtiene reduciendo óxido férrico con hidrógeno. El hierro así obtenido es completamente inactivo pero cuando se le hace actúar de cátodo en una disolución de hidróxido potásico adquiere rápidamente la propiedad de poder pasar al estado de ión. La curva de descarga de este electrodo puede verse en la figura 38. De *A* a *B* el hierro se transforma en hidróxido ferroso. En *B* el hierro adquiere cierta pasividad y entonces la corriente se invierte en la oxidación del hidróxido ferroso que pasa a férrico. Esta parte de la curva no se alcanza ordinariamente porque la capacidad que se da a la placa positiva es mucho mayor que la de la negativa, de suerte que, antes

de llegar a *B*, el electrodo positivo está ya completamente descargado. Además, para evitar la pasividad del hierro, se le añade una pequeña cantidad de óxido de mercurio. La formación de hidróxido férrico debe evitarse porque su reducción durante el período de carga es incompleta y, por tanto, origina una disminución de la capacidad del acumulador.

La reacción química durante la decarga será:

$$Fe + 2HO' + 2 \times 96500 \text{ culombios} \underset{\text{carga}}{\overset{\text{descarga}}{\rightleftarrows}} Fe(OH)_2$$

en la cual los 2×96500 culombios son suministrados por la descarga de la placa positiva. La reacción de carga es la inversa de la anterior, lo que nos dispensa de ocuparnos de ella.

9. Construcción del acumulador Edison. — Los electrodos y el electrólito del acumulador alcalino están contenidos en una caja de acero niquelado cuya cubierta está provista de cuatro agujeros. Por dos de ellos pasan los bornes de los electrodos; el tercero sirve para llenar el acumulador y el cuarto está cerrado por una válvula que permite la salida de los gases desprendidos durante la carga, pero que impide la entrada del aire. Esta disposición es indispensable, porque el anhídrido carbónico del aire carbonataría el electólito.

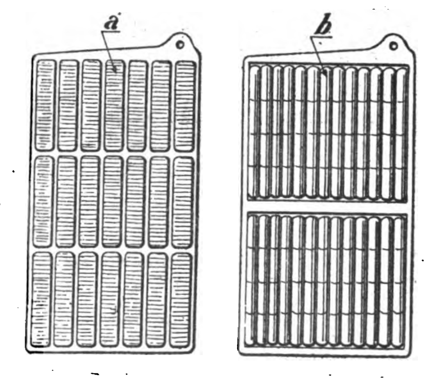


Fig. 39

La placa negativa está formada por una lámina niquelada de acero provista de un gran número de aberturas donde se alojan unas cajas perforadas del mismo material, *a*, que contienen el hierro finamente dividido, al que se le añade, como ya hemos dicho, una pequeña cantidad de óxido de mercurio (fig. 39).

Las placas positivas presentan la misma forma, pero el material activo está contenido dentro de unos tubos perforados de acero

niquelado *b*. Como el óxido de níquel no es conductor, se le mezcla con escamas de níquel metálico.

El acumulador Edison tiene la ventaja de que su manejo no requiere el más mínimo cuidado. En efecto, estos acumuladores pueden descargarse completamente y mantenerse en este estado durante un tiempo indefinido sin que por ello se deterioren. La intensidad de descarga puede variar entre límites muy grandes. El rendimiento en energía es, en cambio, bastante inferior al de los acumuladores de plomo. Además, estos últimos han sido perfeccionados recientemente hasta el punto de poder competir con los alcalinos en cuanto a ligereza. Los acumuladores Edison deben cargarse en locales muy ventilados porque durante la carga hay desprendimiento de la mezcla detonante de hidrógeno y oxígeno. Otro inconveniente de estos acumuladores está en su pequeña f. e. m., 1,2 voltios, comparada con la de los acumuladores de plomo que es de 1,9 a 2,0 voltios. La duración de un acumulador alcalino es muy grande si se compara con los de plomo; en efecto, un elemento empleado en los automóviles resiste por lo menos 600 descargas sin perder más del 15 por 100 de su capacidad primitiva.

A continuación damos las características de un acumulador Edison y las de un acumulador de plomo de los que hoy pueden considerarse como más perfectos:

	Acumulador Edison — Descarga en 5 horas	Acumulador de plomo — Descarga en 5 horas
Capacidad en amperios-hora ..	150	195
Tensión media en voltios	1,2	2
Peso en kilogramos	6,5	13
Dimensiones exteriores en mm.	66 × 128 × 315	66 × 196 × 390
Watios-hora por kilogramo....	29,7	30
Watios-hora por litro	67,7	77

Bibliografía especial sobre acumuladores:

JUMEAU, *Les Accumulateurs électriques*, París, 1907.
K. ELBS, *Die Akkumulatoren*, Leipzig, 1908.
HEIM, *Die Akkumulatoren*, Leipzig, 1899.
M. KAMMERHOFF, *Der Edisonakkumulator*, Berlín, 1910.

CAPÍTULO XXIX

ELECTRÓLISIS CON CORRIENTE ALTERNA-ELECTROENDÓSMOSIS

1. Electrólisis con corriente alterna (1). — A primera vista, parece que una corriente alterna simétrica no puede realizar electrólisis, puesto que la modificación que produzca la corriente cuando va en un sentido ha de ser igual y contraria a la que tenga lugar cuando pasa en sentido inverso. Sin embargo, la experiencia demuestra que es muy raro el caso en que una corriente alterna al atravesar un electrólito no produzca en él y en los electrodos alguna modificación química. La explicación de estos fenómenos es distinta para cada caso y muy difícil de precisar por el gran número de factores que intervienen en el proceso electroquímico. Para que se tenga una idea de esta clase de electrólisis citaremos alguno de los ejemplos más importantes.

Electrolicemos con corriente alterna y electrodos de cobre una disolución acidulada de sulfato sódico. Cuando uno de los electrodos funcione como ánodo emitirá iones $Cu^{\cdot\cdot}$ que se difundirán en el electrólito. Al convertirse en cátodo el referido electrodo casi todos los iones $Cu^{\cdot\cdot}$ formados en el semiperíodo anterior volverán a precipitar, pero no todos, puesto que algunos de éllos estarán demasiado lejos del electrodo y en su lugar habrán precipitado los cationes $H^{\cdot}$ ó $Na^{\cdot}$. Vemos, pues, que el efecto producido por la corriente alterna no es nulo, sino que tiende a disolver los electrodos.

De una manera análoga a la del caso anterior, puede interpretarse la formación de sulfuro de cadmio al electrolizar con corriente

(1) A. Rius; Anales de la Sociedad Española de Física y Química 15, 1 (1917).

alterna, entre dos electrodos de cadmio, una disolución de hiposulfito sódico. Los iones Cd˙˙ que a cada período va ganando el electrólito, precipitan bajo la forma de sulfuro. Con el cinc y con la plata pueden lograrse reacciones análogas.

Electrolizando entre dos electrodos de plomo una disolución de ácido sulfúrico se consigue un precipitado de sulfato de plomo con rendimiento muy notable.

La aplicación más importante de la electrólisis con corriente alterna consiste en la obtención de sales complejas, especialmente de cianuros; como ejemplo podemos citar la formación de platinocianuro de bario, tan usado en la radiografía, y que hoy se obtiene casi exclusivamente por este procedimiento electroquímico.

En la electrólisis con corriente alterna del carbonato amónico se produce urea. Esta reacción, como ha demostrado F. Fichter, no es específica de la corriente alterna, puesto que también se produce en el ánodo con corriente continua, y aun con mejores rendimientos. Es un ejemplo notable del poder deshidratante del ánodo, ya que la urea se forma por deshidratación del carbonato amónico,

$$(NH_4)CO_3 \rightleftarrows CO(NH_2)_2 + 2H_2O$$

La superposición de una corriente alterna en un electrodo por el cual circula una corriente continua tiene la propiedad de producir un descenso del potencial de dicho electrodo que, en algunos casos, puede conducir a notables resultados. De ello veremos un ejemplo al tratar del ozono.

2. Electroendósmosis. — Al estudiar el transporte de los iones hemos visto que las moléculas del agua no desempeñan ningún papel en la conductividad del electrólito. El agua no se ioniza más que en una proporción extremadamente pequeña y, por lo tanto, el transporte de sus iones no tiene importancia en el proceso electroquímico. Sin embargo, en determinados circunstancias se puede observar que el agua es arrastrada de un modo notable hacia uno de los electrodos, como pasa al electrolizar una disolución diluída de sulfato sódico estando dividida la cuba electrolítica en dos compartimientos por un diafrgama poroso; el agua se dirige hacia el cátodo y en este compartimiento sube el nivel del líquido, mientras el compartimiento anódico se vacía. Este fenómeno es muy general, y puede ser observado con distintos líquidos y diafragmas.

La dirección en que es transportado el disolvente depende de la naturaleza del diafragma y de la composición del electrólito; así, en determinadas circunstancias, puede dirigirse al ánodo. Se ha demostrado experimentalmente que la diferencia entre los niveles que se establecen en los dos compartimientos es proporcional a la diferencia de potencial que existe entre las dos caras del diafragma y, también, que el agua que atraviesa el diafragma en la unidad de tiempo es proporcional a la intensidad de la corriente.

Una explicación de estos fenómenos consiste en admitir que el diafragma tiene la propiedad de absorber algunos iones (en el caso que hemos explicado, los cationes) por lo cual el electrólito queda con un exceso de carga contraria, que, al ser atraída por uno de los electrodos, arrastra consigo las moléculas del disolvente, ya que el diafragma no puede moverse.

Sabido es que las disoluciones de los cuerpos coloides (disoluciones coloidales) se consideran formadas por pequeñas partículas de aquellos cuerpos suspendidas en el seno del disolvente. Según la teoría anterior es de esperar que también estas partículas tengan la propiedad de absorber determinados iones, en cuyo caso poseerán la carga eléctrica de éstos y, cuando se hallen sometidos a la acción de las cargas de los electrodos, serán atraídas y repelidas como los mismos iones. De aquí que las disoluciones coloidales tiendan a concentrarse alrededor de uno de los electrodos, separándose, en algunos casos, del disolvente. Estos fenómenos tienen mucha importancia por la frecuencia con que se presentan las disoluciones coloidales y las dificultades que se encuentran para separar el coloide del disolvente. De aquí que se haya tratado de aplicar estos fenómenos a las industrias químicas, como en la desecación de la alizarina y de otras materias colorantes, cuya agua es muy difícil de separar mediante el prensado o la filtración, porque se trata de una verdadera disolución coloidal o suspensión. Electrolizando el agua que contiene la alizarina, se consigue separar ésta en el ánodo en capas gruesas, compactas y muy pobres en agua. Por un procedimiento análogo se ha ensayado, con resultados satisfactorios, la desecación de la turba.

Ejercicio práctico. — En un recipiente cilíndrico de vidrio se dispone un vaso pequeño de porcelana porosa. Se vierte en éste una disolución 0,001 normal de ácido sulfúrico, que se prepara mezclando 0,5 cc. del ácido doble normal de reactivos en un litro de agua destilada. Cuando el líquido empieza a filtrar a través del

vaso poroso se coloca la misma disolución en el espacio anular comprendido entre éste y el recipiente de vidrio, sin llenarlo completamente. Dentro del vaso poroso se dispone un electrodo de plomo de pequeñas dimensiones que se une al polo positivo de la canalización eléctrica de 110 voltios, o mejor si es posible, a una de 220. El polo negativo, también de plomo, se coloca en el recipiente de vidrio. En serie con esta cuba electrolítica se dispone un amperímetro hasta un amperio. Al cerrar el circuito se obtiene una intensidad muy pequeña, porque el ácido sulfúrico 0,001 normal presenta una gran resistencia, pero por pequeña que sea aquélla es suficiente para permitir observar como en pocos minutos el nivel del líquido en el vaso poroso va disminuyendo, y si el espacio vacío que se ha dejado en el recipiente de vidrio es bastante grande, puede llegarse a vaciar por completo el compartimiento anódico. Se anota el tiempo necesario para que el nivel en éste llegue a un trazo señalado con un lápiz tres o cuatro centímetros por debajo de los bordes, y se repite el experimento empleando disoluciones de ácido sulfúrico 0,01 y 0,1 normales. Se observará que la velocidad con que es transportada el agua, a pesar de ser mayor la intensidad de la corriente, disminuye al crecer la concentración del electrólito. En efecto, cuando la conductividad de éste crece, disminuye la caída de potencial entre las dos caras del diafragma y, con ello, la electroendósmosis.

CAPÍTULO XXX

EL HORNO ELÉCTRICO. — GENERALIDADE

1. Consideraciones generales. — Poco tiempo después del descubrimiento de la pila eléctrica por Volta, en el año 1800, se hicieron los primeros ensayos con el horno eléctrico. Sin embargo, el desarrollo industrial que en la actualidad ha alcanzado tiene su origen en la invención de la dínamo. El primer horno eléctrico de alguna importancia práctica fué construído por W. Siemens en el año 1878. Los trabajos de H. Moissan abrieron un amplio horizonte a sus aplicaciones químicas y los hermanos Cowles introdujeron por primera vez el horno eléctrico en la industria grande.

Consideraremos como horno eléctrico a toda disposición en la que se aproveche el calor producido por la corriente eléctrica, esté o no acompañada de electrólisis.

A primera vista puede parecer poco económica la transformación de la energía eléctrica, en energía térmica que puede obtenerse muy barata mediante la combustión del carbón. Sin embargo, el horno eléctrico es útil o indispensable en muchos casos, entre ellos cuando es preciso alcanzar temperaturas muy elevadas a las que no puede llegarse con otra clase de hornos o cuando conjuntamente ha de tener lugar una electrólisis. Además, el rendimiento térmico de un horno eléctrico puede ser muy superior al de los otros hornos, como demuestra la siguiente tabla:

	Energía térmica aprovechada por 100
Hornos de crisoles para acero calentados con cok.	2 - 3
Horno de reverbero para la fusión de metales	10 - 15
Horno de cuba	30 - 50
Horno eléctrico para la fusión de metales	60 - 85

Mientras en el horno eléctrico el calor se puede producir en el seno de la carga, los demás hornos poseen, en general, un hogar separado y los productos de la combustión arrastran una cantidad muy considerable de calor, con lo cual el rendimiento térmico disminuye hasta alcanzar valores tan pequeños como en los hornos de crisoles. El horno eléctrico permite, además, operar con la atmósfera más conveniente, no introduce impurezas, permite ahorrar mucho tiempo, simplifica las operaciones mecánicas y reduce considerablemente los gastos de instalación.

El calor producido por una corriente eléctrica de intensidad I amperios sobre una resistencia de R ohmios, o con una caída de potencial de E voltios, actuando durante el tiempo t, tiene por expresión:

$$H = 0{,}239 \times I^2 \times R \times t = 0{,}239 \times E \times I \times T \text{ calorías-gramo-grado}$$

de manera que un watio produce 0,239 calorías por segundo y un watio-hora equivale a 0,86 grandes calorías.

Todo horno eléctrico consta de las siguientes partes: 1.º De un material conductor calentado por el paso de la corriente eléctrica, que puede ser un vapor, como en el arco eléctrico, un cuerpo sólido o un líquido. 2.º De un envolvente refractario y mal conductor del calor, y 3.º De los electrodos que introducen la corriente eléctrica en el horno.

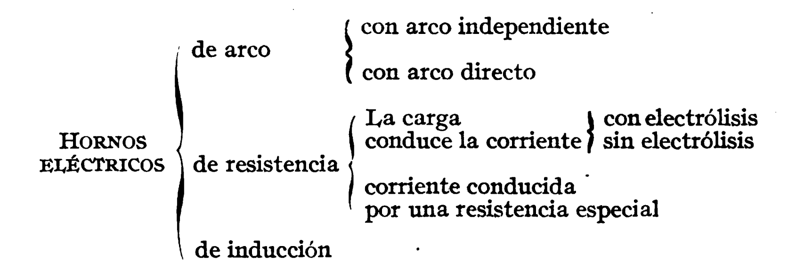
2. Clasificación. — Cuando el calor está producido por uno o más arcos eléctricos se tiene un *horno de arco*. Si los arcos saltan entre los electrodos recibe el nombre de *horno con arco independiente*. Si uno de los polos (el positivo, con corriente continua), está constituído por la misma carga se llaman hornos de *arco directo*.

En los *hornos de resistencia* el calor es producido por el paso de la corriente eléctrica a través de una resistencia sólida o líquida. En unos casos la carga del horno constituye la resistencia y los hornos de este tipo suelen dividirse en dos grupos según que en ellos tenga o no lugar un proceso electrolítico. En otros hornos existe una resistencia especial e independiente que puede estar alojada en el seno de la carga o puede rodear las paredes del recipiente que contiene el cuerpo que se ha de calentar.

Algunos autores describen como un tipo especial los *hornos de inducción* en los cuales la carga puede considerarse como el circuito

de baja tensión de un transformador eléctrico y sobre ella se crea por inducción una corriente de elevada intensidad que la calienta a temperaturas muy elevadas.

El cuadro siguiente resume esta clasificación:



3. Materiales empleados en la construcción de los hornos eléctricos. — Los materiales que se emplean en el interior del horno deben ser infusibles a la temperatura que se alcance en él, han de resistir a la acción química de los cuerpos que se calientan y deben retener lo mejor posible el calor. Además, es preciso que posean una coherencia suficiente para resistir la acción mecánica de la carga. Se emplean frecuentemente los siguientes:

Ladrillos refractarios. — Están constituídos por arcilla pura o caolín, $Al_2o_3, 2SiO_2, 2H_2O$, con una proporción variable de sílice, cal, magnesia, óxido de hierro, etc., que los hacen más fusibles. Cuando son de buena calidad funden entre 1600 y 1730° C. Son fácilmente atacados por las escorias que contienen óxidos metálicos.

Ladrillos silíceos. — Contienen de 95 a 97 por 100 de anhídrido silícico y funden aproximadamente hacia los 1700° C. Son atacados fácilmente por las escorias metálicas y se dilatan mucho por el calor.

Oxido cálcico. — Constituye un material muy refractario que funde hacia los 2000° C., pero sólo puede emplearse en pequeños hornos de laboratorio debido a la facilidad con que absorbe la humedad y el anhídrido carbónico y se disgrega. Dado su carácter básico no es atacado por los óxidos metálicos, pero no debe olvidarse que con el carbón da un carburo fusible.

Magnesia, MgO. — Es todavía más refractaria que el óxido cálcico y menos atacable por la humedad y el anhídrido carbónico. Cuando se calienta se contrae considerablemente y se transforma en una masa compacta, densa y coherente que, desgraciadamente, conduce mejor el calor que la cal viva. Su resistencia química es mejor que la de ésta, pues no se combina con el carbón. Se emplea en forma de ladrillos o de polvo que se mezcla con algo de alquitrán para darle plasticidad.

Dolomita. — Es un carbonato doble de calcio y de magnesio que por calcinación da una mezcla de CaO y MgO dotada de propiedades intermedias de las de estos dos óxidos.

Cromita o hierro cromado, FeO,Cr_2O_3. — Funde a 2180° C., y resiste bien a la acción de la carga, pero a temperaturas elevadas es reducido por el carbón.

Alundo. — Alúmina fundida, muy refractaria pero mal aislante térmico. Funde hacia los 2000° C.

Carbón. — Es el cuerpo más refractario que se conoce; a la temperatura del arco eléctrico, aproximadamente de 3600°, se volatiliza. A temperatura elevada es oxidado por el aire y por las cargas oxidantes. El carbón amorfo es mal conductor del calor y de la electricidad; calentado en el arco eléctrico se transforma en grafito que conduce bien no sólo el calor sino, también, la corriente eléctrica, por lo cual se emplea como electrodo. Como material aislante y refractario suele emplearse el cok pulverizado al que se da plasticidad con melaza y agua. El grafito mezclado con su peso de tierra refractaria se emplea para formar crisoles en los cuales el grafito hace refrectaria a la arcilla y ésta lo protege de la oxidación.

Carborundo, CSi. — El carburo de silicio obtenido en el horno eléctrico, finamente pulverizado, puede adquirir cohesión mezclándolo con tierra refractaria, alquitrán, silicato de sosa, o también, calentándolo en una atmósfera oxidante durante algunas horas para que la sílice formada actúe de cemento. Es muy refractario, resiste bien la acción de los agentes químicos pero es buen conductor del calor. El *cristolón* es una variedad cristalina del carborundo que a temperaturas elevadas conduce la corriente eléctrica, como el *silundo,* otra variedad de carborundo, preparado calentando una

pieza de carbón en presencia de vapores de silicio. El *siloxicón* es un carburo de silicio que contiene todavía anhídrido silícico sin reducir; su fórmula aproximada es Si_2C_2O. Todos estos cuerpos tienen un empleo análogo al del carborundo y se descomponen en silicio y carbono cuando se calientan durante mucho tiempo a la temperatura de 2200° C.

4. Cálculo de un horno eléctrico. — La conductividad térmica y eléctrica de los materiales que se emplean en la construcción de los hornos eléctricos varía mucho con la temperatura, razón por la cual los datos que sobre estas cuestiones se poseen son muy incompletos. Por lo tanto, el cálculo y el proyecto de un horno deben ir precedidos de un ensayo directo con un modelo pequeño de forma y construcción análoga a la del que se ha de proyectar. Una vez determinada experimentalmente la temperatura en el interior y en las paredes del horno, la de los electrodos, etc., para un régimen de energía conocido se pueden deducir con suficiente aproximación las constantes de los materiales empleados y luego aplicarlas al proyecto definitivo. En algunos casos es posible hallar datos suficientes en los libros y revistas que tratan de estas cuestiones. Recomendamos especialmente el libro de A. Stansfield, *The Electric Furnace*, en el cual se halla una abundante literatura original. Con los datos y fórmulas siguientes pueden resolverse algunos problemas fáciles que encuentran muy frecuente aplicación en la práctica.

Si existiese un aislante perfecto del calor la temperatura alcanzada en un horno eléctrico, en el cual no se renovase la carga, sólo tendría por límite la de fusión y volatilización de los materiales empleados. En la práctica una parte de la energía suministrada al horno, creciente con la temperatura, atraviesa los envolventes aislantes, de suerte que se establece un equilibrio para cierta temperatura, cuando la energía eléctrica transformada en el horno es igual a la perdida a través de sus paredes. El cálculo de ésta permite evaluar el rendimiento energético del horno y la temperatura máxima que puede alcanzarse. Conocidos los watios que consume un horno eléctrico y la temperatura a qué debe llegar en su interior, es posible también calcular el espesor del material aislante.

El calor H que atraviesa en la unidad de tiempo una pared de espesor L y superficie S, cuando entre las dos caras de la pared

existe una diferencia de temperatura de T grados, viene dado por la fórmula:

$$H = k\frac{T \cdot S}{L}$$

en la cual k es una constante que llamaremos conductividad específica del material con que está construída la pared. En lugar de k suele emplearse su inversa, $\frac{1}{k} = r$, llamada resistencia específica, con lo cual la fórmula anterior se convertirá en:

$$H = \frac{1}{r}\,\frac{T \cdot S}{L}$$

Si en ella hacemos $\frac{r \cdot L}{S} = R$, obtendremos la expresión:

$$H = \frac{T}{R},$$

enteramente análoga a la que representa la ley de Ohm: *el calor que atraviesa una pared en la unidad de tiempo viene dado por el cociente de la caída de temperatura* (diferencia de potencial) *por la resistencia térmica de la pared.*

El valor de R en un horno de forma cúbica de espesor l y cuyas superficies interior y exterior sean s y S respectivamente, se halla por la fórmula:

$$R = \frac{r \cdot l}{\sqrt{S \cdot s}}$$

que también puede aplicarse a un horno de forma esférica. Para un cilindro abierto por ambos extremos de longitud C y de radios interior y exterior a_1 y a_2 el valor de R es:

$$R = \frac{r}{2\pi C}\log_e\frac{a_2}{a_1} = \frac{r}{2\pi C \times 0{,}4343}\log_{10}\frac{a_2}{a_1}$$

Como unidad de resistencia térmica se emplea el *ohmio térmico*, que es la resistencia térmica de un cuerpo a través del cual la diferencia de temperatura de un grado produce en un segundo el paso

de una cantidad de calor equivalente a un watio. La resistencia térmica de los aislantes suele darse en ohmios térmicos y, substituída en las fórmulas anteriores, da la cantidad de calor expresada en watios perdida en la unidad de tiempo por la conductividad a través de las paredes. Como ya hemos dicho la conductividad térmica varía mucho con la temperatura; para los cálculos corrientes suele tomarse el valor medio del que presenta entre las temperaturas de las superficies interior y exterior del horno. En la siguiente tabla se hallarán los datos de más frecuente aplicación:

MATERIAL	Temperatura	Resistencia en ohmios térmicos
Cobre	100 — 837	0,27
Hierro forjado	100 — 400 100 — 1245	1,1 1,3
Carbón de electrodo grafítico	100 — 400 100 — 900	0,71 0,82
Carbón de electrodo amorfo	100 — 360 100 — 940	2,7 1,9
Ladrillos de magnesia	200 — 900	34
Ladrillos refractarios	0 — 500 0 — 1300	170 77
Ladrillos ordinarios	100 — 1000	100
Ladrillos de tierra de infusorios	100 — 900	133
Polvo de ladrillos		518
Amianto	50 600	422 562
Tierra de infusorios	50 600	1430 1090

Los electrodos son la causa de una pérdida muy notable de energía, no sólo por su conductividad térmica, sino también por su resistencia eléctrica. Cuando se aumenta la sección aumenta su conductividad térmica y disminuye su resistencia eléctrica; lo contrario pasa al aumentar su longitud. Por tanto, la longitud y sección de los electrodos debe calcularse cuidadosamente para que la suma de las energías perdidas por conductividad térmica y por resistencia eléctrica sea lo menor posible. Si llamamos S a la

sección y L a la longitud, expresadas en centímetros, del electrodo cuya resistencia eléctrica en ohmios por centímetro cúbico sea r y cuya conductividad térmica en pequeñas calorías por centímetro cúbico y por grado centígrado de temperatura sea k, para la intensidad I de la corriente eléctrica se ha demostrado que la relación entre S y L debe ser:

$$\frac{S}{L} = 0{,}346 \times I \sqrt{\frac{r}{kT}}$$

en esta fórmula, T representa la diferencia de temperatura entre los dos extremos del electrodo. Como la longitud de éste ha de ser lo más pequeña que permita el espesor de las paredes del horno y, en general, sólo puede modificarse entre límites muy estrechos, la fórmula anterior nos permite calcular la sección más favorable de los electrodos para cada intensidad de la corriente que deba atravesarlos. La pérdida de energía total ocasionada por los electrodos es fácil de calcular cuando se posean todos estos datos. En la tabla siguiente van indicadas las conductividades térmicas y las resistencias eléctricas de los materiales con que suelen construirse los electrodos.

Temperatura en grados centígrados		Conductividades térmicas	Resistencias eléctricas	Material
Extremo caliente	Extremo frío			
300	40	0,0891	0,00422	Carbón
701	50	0,124	0,00381	»
902	60	0,130	0,00377	»
355	60	0,339	0,000837	Grafito
516	70	0,325	0,000827	»
707	87	0,309	0,000802	»

5. Hornos de laboratorio. — Los hornos eléctricos que generalmente se emplean en los laboratorios pueden montarse con un poco de ingenio si se dispone de unas placas de carbón, electrodos, crisoles de plombagina, ladrillos refractarios y kriptol (mezcla de carbón amorfo y de grafito) de diferentes gruesos. A continuación describimos algunos tipos fáciles de construir, que poseen un gran campo de aplicaciones.

La figura 40 representa el horno de arco directo empleado por W. Siemens. Consiste en un crisol de grafito, *A*, con el electrodo positivo, *B*, de metal y el electrodo negativo, *C*, de carbón. El arco salta entre éste y el metal fundido. Un envolvente refractario y aislante, *E*, reduce, en lo posible, las pérdidas de calor por radiación y conductividad.

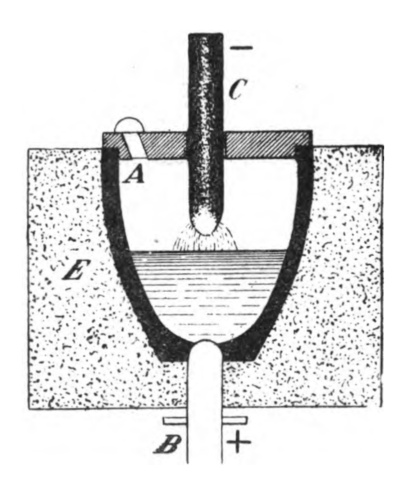


Fig. 40

Otro tipo interesante de horno eléctrico es el que ideó H. Moissan para sus experimentos sobre la obtención del diamante y de los carburos metálicos (fig. 41). Está constituído por dos bloques de piedra caliza, que en el interior se transforma rápidamente en óxido de cal; como éste a la temperatura que se alcanza funde y se volatiliza, es conveniente brascarlo con capas alternadas de carbón y de magnesia calcinada, tal como se indica en la figura. El cuerpo que se ha de calentar está contenido en el crisol *B* encima del cual salta el arco eléctrico independiente entre los dos electrodos de carbón *C*, y *D*. La forma abovedada del bloque superior facilita la reflexión del calor sobre la carga.

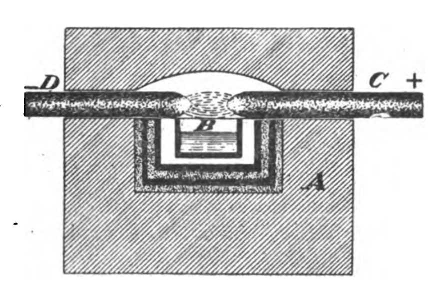


Fig. 41

En la figura 42 está representado un horno de resistencia para crisoles. Consta de un envolvente refractario *A*, en el que está alojado un hilo de platino o de otro metal difícilmente fusible, *B*, que al paso de la corriente eléctrica calienta el crisol *C* a la temperatura deseada, cuyo límite viene dado

por la temperatura de fusión de la resistencia. Substituyendo el crisol por un tubo horizontal se tiene un horno muy útil en los laboratorios.

Muy frecuentemente se emplea como resistencia el kriptol y, a falta de este cuerpo, que hoy se halla fácilmente en el comercio, puede emplearse carbón de electrodos granulado en trozos de tamaño uniforme. Escogiendo acertadamente la dimensión media y la forma de los granos puede obtenerse la resistencia más adecuada

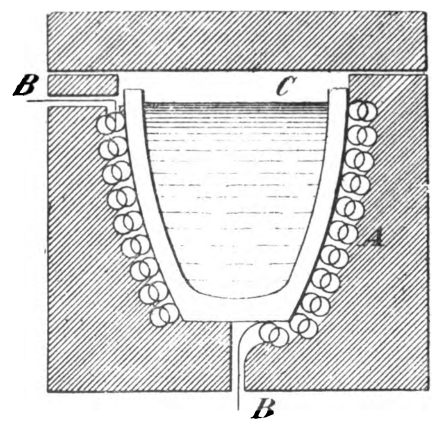


Fig. 42

para un determinado voltaje e intensidad. El horno puede construirse con unos ladrillos refractarios, *A* (fig. 43) dispuestos para formar una caja rectangular en cuyos extremos dos electrodos, *B*, de carbón sirven para conducir la corriente a través del kriptol, *C*; en la masa de éste va alojado el crisol *D* o el tubo que se quiere calentar. Es conveniente revestir con magnesia calcinada la cavidad formada por los ladrillos refractarios para evitar la acción reductora del carbón, que constituye la resistencia, sobre los óxidos metálicos contenidos en los ladrillos.

Cuando hay que operar en el vacío con pequeñas cantidades de substancia son muy útiles los hornos formados por un tubo corto de grafito, carbón o tungsteno dentro de los cuales se coloca el objeto que se quiere calentar; dos tubos de cobre enfriados por una

corriente de agua sirven para conducir la corriente eléctrica a los extremos del tubo que actúa de resistencia y que puede llevarlo rápidamente a altas temperaturas. Como esta disposición ocupa muy poco volumen es muy fácil sujetarla a la cara inferior de la tapadera de una caja enfriada exteriormente por una camisa de agua. En este recipiente puede hacerse el vacío o se puede inyectar el gas que deba intervenir en la reacción.

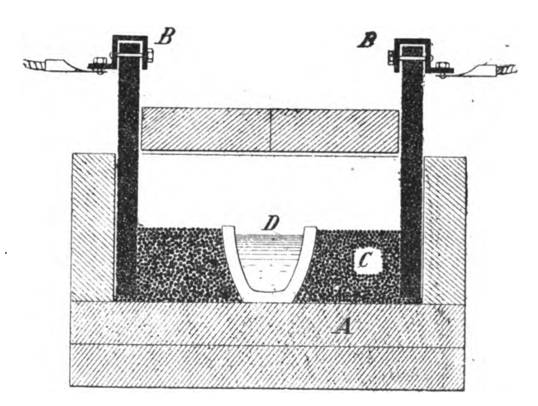


Fig. 43

Problema 46. — Calcular los watios que deben suministrarse a un horno esférico de las dimensiones que se dan a continuación y cuyo aislante está constituído por ladrillos de magnesia, para mantener su temperatura interior a 1200°C. siendo la temperatura ambiente, que se considera igual a la del horno en su superficie exterior, de 30°. Volumen interno del horno; 250 dcm.^{3}; diámetro exterior: 150 cm.

Problema 47. — Calcular los amperios-hora consumidos por un horno de tubos, de forma cilíndrica, que funciona con corriente de 120 voltios, cuya temperatura interior sea de 700°. La superficie exterior, de 30°, se supone igual a la del ambiente. Características del horno: diámetro interior, 3 cm.; diámetro exterior, 30 cm.; longitud, 50 cm.; aislante: tierra de infusorios.

Problema 48. — Determinar la sección más conveniente para un electrodo de grafito de longitud mínima igual a 30 cm., por el cual ha de circular una corriente de 500 amperios, siendo las temperaturas de los dos extremos, 700 y 100°. Calcular la energía consumida por la resistencia eléctrica y por la conductividad térmica del electrodo.

CAPÍTULO XXXI

PRODUCTOS DEL HORNO ELÉCTRICO

1. Grafito. — El grafito, llamado también plombagina, es la variedad alotrópica del carbono más estable a temperaturas elevadas, de suerte que, tanto el carbón amorfo como el diamante, se convierten en aquella variedad cuando se calientan a una temperatura suficiente. En la industria y en las artes presenta numerosas aplicaciones que debe a sus notables propiedades. La de tiznar el papel se utiliza para la fabricación de lápices y su untuosidad y blandura le hacen muy útil para lubricar los órganos de las máquinas sometidos a temperaturas que los demás engrasantes no resisten. Su forma cristalina en escamas le da plasticidad y permite utilizarlo como pintura en los tubos de las estufas y para los moldes empleados en galvanoplastia, en los cuales se aprovecha, además, su conductividad eléctrica, muy superior a la del carbón amorfo. Por esta misma razón y porque resiste a la acción de los agentes químicos constituye un material excelente para la elaboración de electrodos. Su infusibilidad le hace también muy útil para la fabricación de crisoles refractarios y de moldes para la fusión de metales.

Hasta hace poco, todo el grafito consumido por la industria provenía de los yacimientos naturales que lo suministran, generalmente, muy impuro. El enfriamiento lento del hierro sobresaturado, con carbono, que, como es sabido, a temperatura elevada, es un excelente disolvente del carbono, da grafito en abundancia pero su preparación por este procedimiento no puede ser económica.

La transformación del carbono amorfo puro en grafito a temperaturas muy elevadas es sólo parcial y lenta. E. G. Acheson des-

cubrió que el carbón impurificado por cuerpos capaces de formar un carburo se transforma rápida y totalmente en grafito exento de dichas impurezas cuando se le calienta a temperatura elevada durante un tiempo suficiente. El silicio, el hierro, el calcio, etc., que forman las impurezas se combinan primero con el carbón, formando un carburo, el cual calentado a temperatura más elevada se descompone en grafito y el metal correspondiente. El vapor de éste se combina con las porciones de carbón más frío y le transforma en grafito. Las impurezas, por tanto, juegan el papel de catalizadores, de suerte que alguna veces son suficientes las contenidas en el carbón natural, por ejemplo, cuando se emplea la antracita.

La International Acheson Graphite Company en las cataratas del Niágara prepara por el procedimiento ideado por Acheson toda

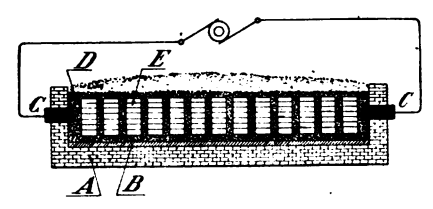


Fig. 44

clase de objetos de grafito y diferentes engrasantes a base de este cuerpo. Para fabricar electrodos, crisoles, etc., se da la forma deseada a una pasta constituída por el 97 por 100 de carbón, el 3 por ciento de óxido férrico (empleado como impureza o catalizador) y un poco de brea, alquitrán o melaza y agua, por compresión o haciéndola salir a presión de un cilindro; los objetos formados se desecan y se llevan al horno. La disposición de éste puede verse en la figura 44. La base *A*, es de ladrillos recubiertos con un material refractario *B*. Los electrodos *C*, atraviesan las paredes opuestas del horno y la corriente es conducida, al principio, por el cok, *D*, que le rodea y que separa los paquetes *E*, formados por los objetos que han de transformarse en grafito. Una mezcla de cok y arena dificulta el enfriamiento del horno por radiación. El calor producido por el paso de la corriente a través del cok granulado *D*, va provocando la transformación de los objetos en grafito, con lo cual la resistencia del horno se hace cada vez menor y aumenta la

intensidad, hasta que, al final de la operación, con 80 voltios se obtiene una intensidad de 9000 amperios, conducida principalmente por los objetos grafitizados. Actualmente se construyen hornos para 1600 kilowatios. La temperatura que en ellos se alcanza es muy suficiente para volatilizar todas las impurezas, de suerte que se obtiene un material con el 99 por 100 de grafito.

No deben confundirse los electrodos obtenidos por aglomeración de grafito con un hidrocarburo o por la grafitización parcial del carbón amorfo con los de grafito puro preparados por la Compañía Acheson. Las características más importantes de unos y otros electrodos pueden verse en el cuadro siguiente:

	Carbón amorfo	Grafito Acheson
Resistencia eléctrica por cm^3 en ohmios .	0,00315	0,000813
Area comparada de la sección a igualdad de caída de potencial	3,8	1
Resistencia longitudinal a la tracción, en kilogramos por cm^2	72,5 - 108,5	58 - 72,
Temperatura de oxidación	500°	640°

La resistencia eléctrica es mucho menor que la de los electrodos ordinarios, con lo cual se evita una gran parte de la pérdida de energía que aquélla ocasiona. Como su sección puede ser muy pequeña, el calor disipado a su través es también muy pequeño y la superficie de oxidación menor. Esta ventaja se comprende mejor si se tiene en cuenta que en los hornos eléctricos con electrodos ordinarios, para evitar las secciones demasiado grandes, es preciso emplear densidades de corriente elevadas, con lo cual los electrodos se calientan fácilmente al rojo y se queman en proporción tanto mayor cuanto mayor es la superficie expuesta a la acción del aire y más elevada la temperatura. En este concepto los electrodos Acheson son todavía más favorables por la mayor temperatura a que empiezan a oxidarse.

Otra ventaja está en la facilidad con que pueden trabajarse mecánicamente que permite alargarlos a medida que se desgastan atornillándoles otros nuevos por los extremos.

Como ánodos en la electrólisis de las disoluciones de cloruros alcalinos resisten mucho mejor que los ordinarios. (Véanse los datos expuestos al final del capítulo XI).

La preparación de grafito amorfo partiendo de la antracita se lleva a cabo en hornos análogos. Sólo el modo de llenarlos varía algo porque la antracita es mal conductor de la corriente eléctrica y es preciso unir los dos electrodos por un núcleo de carbón, que, al principio, conduce exclusivamente la corriente y su calentamiento provoca la transformación de la antracita que le rodea en grafito. La misma disposición encontraremos en los hornos que se emplean para preparar el carborundo.

2. Carborundo. — El carburo de silicio, CSi, cuyo nombre industrial es carborundo, de densidad 3,12, cristaliza en tablas exagonales incoloras cuando es absolutamente puro, pero que debido a las impurezas, presenta generalmente una coloración variable desde el verde al azul oscuro con reflejos rojizos. Su dureza está comprendida entre la del corindón y la del diamante; desgraciadamente es, al mismo tiempo, muy frágil. Resiste extraordinariamente a la acción de los agentes químicos, puede calentarse en el soplete sin que se oxide y no es atacado por el ácido fluorhídrico ni por el nítrico fumante. La potasa cáustica fundida en presencia del aire le convierte en una mezcla de carbonato y de silicato potásicos y calentado largo tiempo con el cromato de plomo pierde todo su carbono bajo la forma de anhídrido carbónico. A 2220° se descompone en grafito y silicio gaseoso.

Se obtiene por el procedimiento de E. G. Acheson, calentando en un horno eléctrico de resistencia una mezcla de la siguiente composición:

Cuarzo............	261	partes
Cok	177	»
Serrín de madera ..	53	»
Sal común	9	»

verificándose la reacción:

$$SiO_2 + 3C = CSi + 2CO$$

El serrín de madera mantiene porosa la masa que reacciona y el cloruro sódico tiene por objeto hacerla coherente.

La figura 45 representa el horno empleado por Acheson. Las paredes están construídas con ladrillos refractarios y los electrodos *A*, consisten en placas de carbón entre las cuales terminan las láminas de cobre unidas al generador eléctrico. En el centro del horno

se dispone un núcleo *B* de carbón granulado, cuyo contacto con los electrodos se establece mediante la masa de carbón *C* finamente dividido. Alrededor del núcleo se coloca la mezcla que ha de reaccionar *D*, y el óxido de carbono producido por la reacción arde en la atmósfera después de atravesar las paredes del horno. Estas se desmontan al final de la operación y se encuentran, concéntricamente alrededor del núcleo, una primera capa de grafito mezclado con carborundo, otra de mayor espesor, constituída por carborundo cristalizado, que el es principal producto de la reacción, y una capa exterior blanca o gris verdoso de carborundo amorfo. El resto está

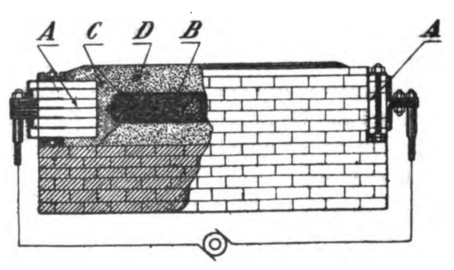


Fig. 45

formado por la masa que no ha reaccionado y que se aprovecha en las operaciones siguientes:

El *silundo* es una variedad compacta del carborundo que puede obtenerse en las más diversas formas cuando se hace reaccionar el vapor de silicio sobre una pieza de carbón. Se emplea frecuentemente como resistencia eléctrica, porque puede calentarse en contacto con la atmósfera a temperaturas superiores a 1200° sin que se oxide y se puede preparar con el perfil y forma requerida. Para ello, en un horno de los que se emplean para la obtención del carborundo, se colocan las piezas de carbón que se quiere transformar en silundo envueltas en una mezcla de cuarzo, sal común, serrín de madera y un exceso de carbón para que en lugar del carborundo se forme silicio, cuyos vapores reaccionan con los objetos de carbón transformándolos en silundo sin modificar su forma y dimensiones

Siloxicón es el nombre industrial con que se designan una serie de compuestos cuya fórmula variable puede representarse por Si_xC_xO y que se produce calentando en el horno eléctrico una mezcla

de cuarzo y de carbón, cuando la cantidad de éste es insuficiente para transformar todo el anhídrido silícico en carborundo. La temperatura ha de mantenerse inferior a la que se emplea para preparar este cuerpo a la cual tendría lugar la disociación del siloxicón en óxido de carbono, silicio y carborundo. Se emplea principalmente como material refractario.

3. **Silicio.** — El silicio se prepara en grandes cantidades para reemplazar al ferrosilicio en la fabricación del acero y en la decarburación del hierro. Puede colarse y con él se preparan recipientes que resisten muy bien la acción corrosiva de los ácidos y que, por tanto, son muy útiles para la industria química. Funde a unos 1430° C y hierve a 2800°.

A pesar de su abundancia, pues forma el 27,4 por 100 en peso de la corteza terrestre, hasta hace poco era un producto difícil de obtener y, por tanto, caro. Generalmente se halla unido con el oxígeno formando el cuarzo y esta combinación es tan estable que para separar de élla el silicio debe recurrirse a la acción de reductores enérgicos y de temperaturas elevadas. Con el horno eléctrico su obtención es relativamente fácil, pues, a la temperatura de 1460° C, el anhídrido silícico es reducido por el carbón:

$$SiO_2 + 2C = 2CO + Si$$

La mayor dificultad deriva de la facilidad con que se volatiliza y se combina con el carbono para formar el carborundo. F. J. Tone emplea un horno de ladrillos revestido interiormente con carbón. Del fondo del mismo salen cuatro electrodos cortos de carbón y entre éstos y otros cuatro suspendidos verticalmente encima saltan los arcos eléctricos. El horno se carga con una mezcla de cok y cuarzo granulados, en la proporción exigida por la reacción anterior, que llena el horno hasta un nivel muy superior al de los arcos. El silicio producido se volatiliza y se condensa más arriba en la masa porosa de la carga desde donde va cayendo al fondo del horno, en el espacio que dejan libre los electrodos inferiores. Se extrae sangrando en lingotes de 250 a 350 kilogramos. El silicio es preparado en grandes cantidades por la Carborundum Company. Al tratar de las aleaciones del hierro nos ocuparemos del ferrosilicio, cuyo consumo como desoxidante en Siderurgia es todavía mayor que el del silicio puro.

4. Carburo de calcio. — El carburo de calcio, C_2Ca fué descubierto por Wöhler en 1862 y veinte años más tarde T. L. Wilson y H. Moissan lo prepararon en el horno eléctrico mediante la reacción:

$$CaO + 3C = CaC_2 + CO$$

que en la atcualidad es objeto de una importante industria electroquímica. La reversibilidad de esta reacción exige para cada temperatura una determinada tensión del óxido de carbono. A 1475° C se ha demostrado que es igual a 82 mm. de mercurio y, por lo tanto, la reacción entre la cal y el carbón es ya sensible. En la práctica se trabaja alrededor de 2000°, siendo perjudicial una temperatura más elevada porque el carburo se disocia en calcio metálico, volátil y grafito; además tiene lugar la reacción:

$$CaC_2 + 2CaO = 3Ca + 2CO,$$

con lo cual el rendimiento disminuye sensiblemente.

El carburo de calcio comercial presenta un color oscuro, pero en estado de pureza es incoloro y transparente. Es un reductor enérgico, y calentado con los óxidos metálicos da una aleación del calcio con el metal, o el metal puro, con arreglo a una reacción de uno de los tipos siguientes:

$$3M_2O + CaC_2 = CaO + 6M + 2CO$$

$$5M_2O + CaC_2 = CaO + 10M + 2CO_2$$

$$2M_2O + CaC_2 = Ca + 4M + 2CO$$

Tiene, además, la propiedad de combinarse con el nitrógeno a una temperatura no muy elevada, dando cianamida cálcica por la reacción:

$$CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C,$$

que constituye un método excelente para transformar el nitrógeno atmosférico en un abono nitrogenado o para obtener amoníaco mediante una reacción posterior con el vapor de agua a la temperatura del rojo, según indica la siguiente ecuación:

$$CaCN_2 + 3H_2O = 2NH_3 + CaCO_3$$

La principal aplicación del carburo de calcio está fundada en su reacción con el agua,

$$CaC_2 + 2H_2O = C_2H_2 + Ca(OH)_2 ,$$

para la obtención del acetileno. También se le ha propuesto como reductor en la fabricación del acero.

Las únicas primeras materias empleadas en la fabricación del carburo de calcio son el carbón y el carbonato de cal. Este debe dar una cal compacta y no puede contener más de un 5 por 100 de impurezas, de las cuales, el óxido de magnesio y el de aluminio disminuyen mucho la fusibilidad del carburo, lo cual obliga a trabajar a temperaturas demasiado elevadas para obtener un buen rendimiento. Otra impureza perjudicial es el fósforo que, bajo la forma de fosfatos, acompaña las calizas fosilíferas y que, reducido a fósforo en el horno eléctrico, se halla posteriormente en el acetileno como fosfamina, haciéndole espontáneamente inflamable y tóxico y, por lo tanto, peligroso. En general, una caliza con una proporción de fósforo superior al 0,006 por 100 no debe emplearse en la fabricación del carburo de calcio. El arsénico debe evitarse en absoluto como impureza, puesto que, después de reducido a arseniuro en el horno eléctrico, se hallaría en el acetileno bajo la forma de arsenamida comunicándole su toxicidad.

Como carbón se emplea el cok, la antracita y el carbón vegetal; este último, que es muy caro, presenta la ventaja de su pobreza en cenizas, su porosidad y la facilidad con que reacciona. La antracita es muy empleada y también el cok, a pesar de su riqueza en cenizas.

Los hornos para la fabricación del carburo de calcio son generalmente de arco y se dividen en dos clases: los de lingote o discontinuos y los de colada o continuos. En los primeros se hace saltar el arco entre un electrodo superior móvil y la base del horno, con lo cual la mezcla de carbón y de óxido cálcico que le rodea se transforma en carburo, pastoso a la temperatura que se alcanza, y forma un bloque conductor de la corriente; elevando un poco el electrodo, el arco salta entre éste y el bloque de carburo, cuya longitud va aumentando a medida que se forman nuevas cantidades de este cuerpo y se eleva el electrodo. Cuando sus dimensiones son suficientes se interrumpe la corriente, se deja enfriar el horno, se extrae el lingote de carburo y se le separa de la mezcla de cal y de carbón que no ha llegado a reaccionar. En los hornos continuos el

carburo permanece siempre en el estado líquido, lo que permite sangrarlo; para aumentar la fusibilidad del carburo se procura que quede disuelto en él un exceso de cal y, por lo tanto, se obtiene un producto que, a pesos iguales, da menos acetileno que el carburo de los hornos de lingote. En cambio, su funcionamiento continuo parece ser más económico.

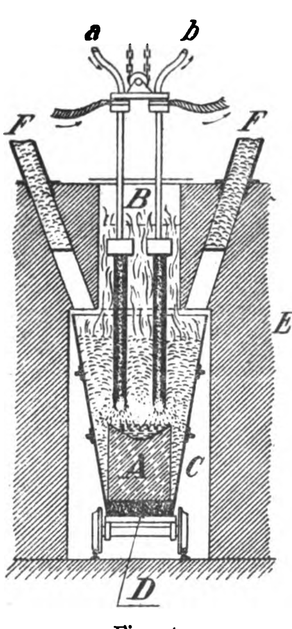


Fig. 46

Horno de Wilson. — En este horno existen dos electrodos móviles y la corriente entra por uno de ellos, forma un arco entre su extremo y el lingote de carburo *A* (fig. 46) y pasa de éste al otro electrodo mediante otro arco. Los bornes *B* están enfriados por una corriente de agua que entra por *a* y sale por *b*. El horno consiste en un recipiente de palastro *C*, cuyo fondo está protegido por una placa de carbón *D*, que sirve para formar los dos arcos al poner en marcha al horno. Va montado sobre una vagoneta que permite descargarlo fuera de la construcción de mampostería *E*. La mezcla de cal y de carbón formada por trozos de estos dos cuerpos del tamaño de una nuez, se introduce por las tolvas *F*. Cada horno consume 3500 amperios y 75 voltios. El kilowatio dia produce unos 5,4 kilogramos de carburo al 80-85 por 100.

La figura 47 representa dos hornos *Bullier* en dos fases distintas de la operación. En el horno *A* se ve como al saltar el arco entre el fondo del mismo y el electrcdo de carbón se forma el primer bloque de carburo; en el horno *B* ha alcanzado ya la longitud deseada y, después de levantar el electrodo para extinguir el arco, se descarga por el fondo móvil del horno. El lingote sirve de conductor para la corriente eléctrica y el calor que por su resistencia se desprende en él contribuye a transformar en carburo una buena parte de la carga que le rodea.

El horno de *Horry* se distingue radicalmente de los anteriores

por sus electrodos fijos y además porque produce un lingote continuo de carburo. Consiste en una cámara formada por un cilindro

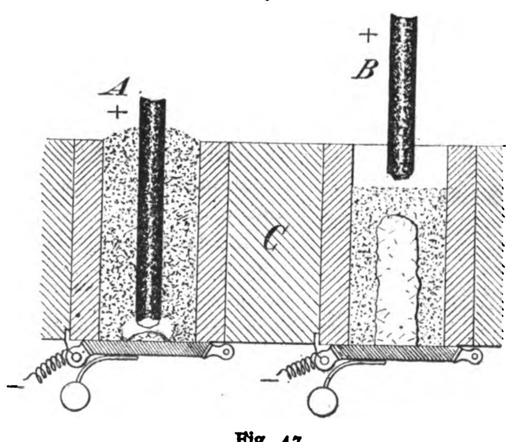


Fig. 47

interior *A* (fig. 48) fijo y otro exterior, desmontable *B*, formado por piezas que se apoyan sobre las bases fijas de ambos cilindros. La mezcla de carbón y de cal cae de una tolva *C* entre los electrodos *D*, y se convierte en carburo que forma el bloque *E*. El crecimiento de éste se compensa con el movimiento de rotación que se imprime al aparato y cuando el carburo llega al punto *F* se ha enfriado lo suficiente para permitir su manejo en el aire; entonces se separa la placa *a*, que se fija en *G* y se rompe un trozo del lingote de carburo. El horno da una revolución cada 24 horas y absorbe una corriente de 4000 amperios y de 75 a 80 voltios.

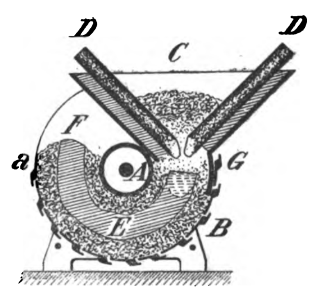


Fig. 48

Hornos de colada. — Un horno típico de esta clase está representado en la figura 49. Consiste en una caja circular de hierro revestida interiormente con ladrillos refractarios y cuyo fondo está formado por carbón unido a uno de los polos del generador

eléctrico. El electrodo, o los electrodos en los hornos polifásicos, está constituído por un paquete de barras de carbón sujetas por un borne común y protegidas de la oxidación en la parte exterior del horno por una camisa de palastro. La colada es una operación difícil, porque las paredes internas del horno se recubren de una capa de carburo solidificado que frecuentemente hay que fundir mediante un electrodo auxiliar.

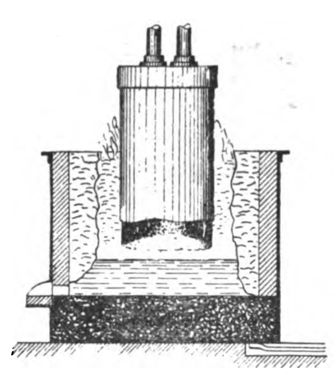


Fig. 49

Los hornos de colada se construyen para potencias superiores a las de los hornos de lingote, pues es muy frecuente la capacidad de 2000 a 3000 caballos de vapor para un solo horno continuo, mientras que los discontinuos trabajan en las mejores condiciones con la potencia de 300 caballos.

5. Sulfuro de carbono. — El sulfuro de carbono, CS_2, se obtiene haciendo pasar vapores de azufre sobre carbón al rojo contenido en una retorta de hierro calentada exteriormente con carbón. E. R. Taylor en 1899 ideó un horno eléctrico con el cual se obtiene actualmente la mayor parte del sulfuro de carbono consumido en el mundo (fig. 50). Su forma es la de un horno de cuba de dobles paredes por entre las cuales circula y se calienta el azufre que ha de reaccionar aprovechando el calor que, sin esta disposición, se perdería por radiación. El azufre se introduce por las tolvas *A* y *B* y llega debajo de los electrodos donde se volatiliza, para reaccionar con el carbón vegetal contenido en la cuba. Los electrodos se hallan en la base del horno en número de cuatro, formando entre sí ángulos de 90°, y los opuestos van unidos a un mismo polo del generador de la corriente alterna con que funciona el horno, para evitar

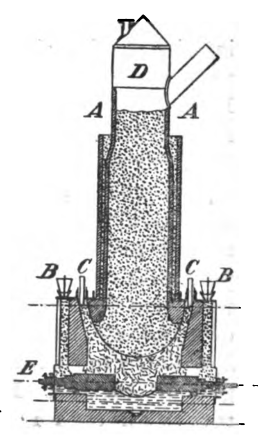


Fig. 50

el desgaste de los electrodos se hace llegar carbón conductor granulado pro las tolvas *C*, el cual se distribuye por entre los electrodos actuando de resistencia, de suerte que éstos se mantienen a una temperatura relativamente demasiado baja para ser atacados por el azufre. El carbón conductor, por ser muy compacto, apenas es atacado y el azufre reacciona con el carbón vegetal inmediato que se introduce por la tolva *D*. Uno solo de estos hornos consume 4000 amperios a 50-80 voltios y produce diariamente 7700 kilogramos de sulfuro de carbono.

6. Fósforo. — El fósforo se obtiene todavía tratando los huesos previamente desengrasados y desgelatinizados, o los fosfatos minerales, con ácido sulfúrico para transformar el fosfato tricálcico en fosfato monocálcico soluble. Mezclando a éste con carbón y calentando se forma primero metafosfato que luego es reducido por el carbón dando fósforo y regenerando una parte del primitivo fosfato tricálcico. Aunque este fosfato puede ser empleado para nuevas operaciones representa una pérdida de trabajo y de reactivos considerable. La reacción siguiente permite reducir total y directamente el fosfato tricálcico sin el previo tratamiento con ácido sulfúrico.

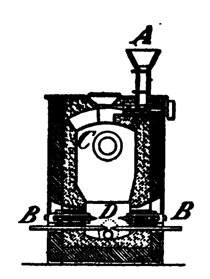


Fig. 51

$$2Ca_3(PO_4)_2 + 6SiO_2 + 10C = 6CaSiO_3 + 10CO + P_4 .$$

El anhídrido silícico, a una temperatura que sólo puede alcanzarse económicamente en los hornos eléctricos, desaloja al anhídrido fosfórico y este cuerpo es reducido fácilmente por el carbón dando óxido de carbono y fósforo. El empleo del horno eléctrico ha revolucionado por completo la industria del fósforo, hasta el punto de que actualmente más de la mitad de la producción mundial de este cuerpo se lleva a cabo por el procedimiento electrotérmico.

En la figura 51 representamos esquemáticamente el horno primitivo de Readman-Parker. La mezcla de fosfato cálcico natural o huesos calcinados, carbón y arena se introduce en el horno por la tolva *A* y cae sobre los electrodos *B* entre los cuales salta el arco eléctrico. El fósforo sale por el tubo *C* y las escorias se separan por colada mediante el orificio *D*.

En la fig. 52 puede verse una forma moderna de horno eléctrico destinado a la preparación del fósforo, que fué ideada por G. C. Landis. Consiste en una caja de hierro revestida interiormente de ladrillos vitrificados y bloques de carbón, unidos a uno de los polos del generador eléctrico. El otro electrodo *C*, es también de carbón y está aislado del resto del horno mediante un aislante situado en *D*. La carga del horno se hace por *E* y los vapores de fósforo pasan al condensador a través del tubo *F*. Las escorias, for-

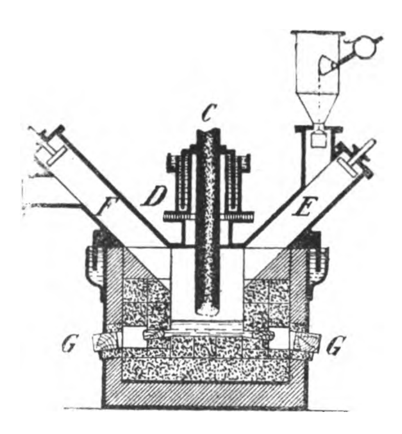


Fig. 25

madas por silicato de calcio, se sangran por los orificios *G* cerrados ordinariamente por una pieza de madera.

7. Cuarzo fundid . Monox. — El punto de fusión del anhídrido silícico es 1630° C.; pero no es un verdadero líquido hasta los 1750°; entre estas dos temperaturas puede trabajarse como el vidrio porque presenta un estado pastoso que permite fabricar con él crisoles, cápsulas, tubos, lámparas para la luz ultravioleta, etc. Su coeficiente de dilatación por el calor es muy pequeño (para el cuarzo fundido este coeficiente vale 0,00000059 mientras que el del vidrio es 0,00000883) y, por tanto, los objetos fabricados con cuarzo pueden sufrir cambios bruscos de temperatura sin romperse; son, además, muy resistentes a la acción de los reactivos químicos, por tales motivos el cuarzo fundido encuentra muy

variadas aplicaciones. Esta fusión se lleva a cabo en pequeños hornos de resistencia, que permiten regular muy bien la temperatura y consisten en dos electrodos de carbón unidos por una barrita de grafito, alrededor de la cual se coloca el cuarzo muy puro que se quiere fundir. La corriente eléctrica pasa de uno a otro electrodo a través del grafito que, debido a su gran resistencia, se calienta a una temperatura suficiente para fundir el cuarzo. Se obtiene así un tubo de cuarzo pastoso que se forma alrededor de la barrita de grafito y que luego se sopla fuera del horno para darle la forma deseada.

Con el nombre de *monox* apareció en el mercado un producto, constituído por una mezcla de silicio, cuarzo y, quizá, una cantidad considerable de SiO, protóxido de silicio. Es un cuerpo muy ligero, de color pardo, que se emplea para la fabricación de tintas litográficas y se obtiene en un horno eléctrico de arco calentando una mezcla de carbón y cuarzo. Según Potter, operando en una atmósfera enrarecida el primer producto de la reducción del cuarzo con carbón en el horno eléctrico es el SiO, cuerpo volátil a la temperatura del horno y que, al enfriarse, se descompone con arreglo a la ecuación:

$$2SiO = Si + SiO_2$$

Si el enfriamiento es rápido una gran parte del protóxido de silicio queda como a tal formando el mónox.

8. **Alundo.** — Alundo es el nombre comercial del corindón obtenido artificialmente en el horno eléctrico mediante la fusión de la bauxita, $Al_2O(OH)_4$ y que tiene las mismas aplicaciones y constitución química del esmeril natural, Al_2O_3.

El horno en que se funde la bauxita tiene dos electrodos de carbón unidos a los dos polos del generador eléctrico; la corriente pasa de un electrodo a otro a través del corindón fundido y de los arcos que saltan entre éste y los electrodos. La construcción y funcionamiento del horno son tan parecidos a los que hemos descrito con el horno Wilson para la fabricación del carburo de calcio, que creemos inútil detallarlos en este lugar.

9. **Tratamiento electrotérmico de los minerales de cinc.** — En otro lugar hemos dicho que el procedimiento térmico por el cual se obtiene el cinc es menos económico que cualquiera de los otros

procedimientos metalúrgicos que se emplean para obtener los demás metales. Si se compara el precio de un kilogramo de cinc con el del mineral que contiene esta misma cantidad del metal, se verá que en ninguna otra metalurgia resulta tan cara la extracción. Hemos visto ya los procedimientos electrolíticos que se han propuesto y ensayado para obtener el cinc de sus minerales; vamos a tratar ahora de los procedimientos electrotérmicos.

La reducción del óxido de cinc, último producto de la tostación de sus minerales, por el carbón:

$$ZnO + C = CO + Zn$$

necesita realizarse a una temperatura muy elevada para que, al mismo tiempo destile el metal. Parece, pues, que la sustitución del carbón por la energía eléctrica ha de ser, en este caso, favorable. Los principios que gobiernan los procedimientos pirometalúrgico y electrotérmico son los mismos. En el primero la reducción y destilación del cinc se hace en retortas calentadas exteriormente, mientras que en los procedimientos electrotérmicos la calefacción es interior y, por tanto, permite operar con retortas mayores. La ganga se escorifica más fácilmente y las retortas tienen una vida mucho más larga.

Los ensayos hechos hasta ahora, si bien muy satisfactorios, no han logrado todavía substituir completamente a los viejos hornos de retortas. Uno de los hornos mejor conocidos es el de G. de Laval que, en su forma primitiva, poseía dos electrodos horizontales entre los que saltaba el arco destinado a calentar por radiación la mezcla de carbón y de óxido de cinc introducida continuamente en el horno. Los vapores de este metal se condensaban en un aparato anexo y en el fondo del horno se acumulaban las escorias junto con los demás metales que existían en el mineral. La dificultad principal con que tropezó este autor consiste en la condensación del cinc, cuya mayor parte se obtenía en forma de polvo, especialmente cuando los minerales eran pobres. Ultimamente el horno de Laval se utiliza únicamente con una mezcla de minerales y desechos de cinc. También se propuso tostar los minerales a una temperatura elevada para recoger el óxido de cinc arrastrado por las llamas, que es muy puro, y reducirlo en el horno eléctrico.

En la figura 53 hemos representado el horno de M. A. Salgues construído con ladrillos refractarios y revestido exteriormente por

una camisa de hierro enfriada con una lluvia de agua. Uno de los electrodos está en la parte inferior del horno debajo de las escorias fundidas. Entre éstas y el electrodo superior salta el arco que produce la energía térmica necesaria para la reducción del mineral y la destilación del cinc por el tubo *B*. Por *A* se introduce la carga y por la abertura *C* se sangran las escorias fundidas. La masa *D* que forma el fondo o solera del horno y que envuelve al electrodo inferior es de arena.

Se están ensayando otros hornos con una resistencia formada

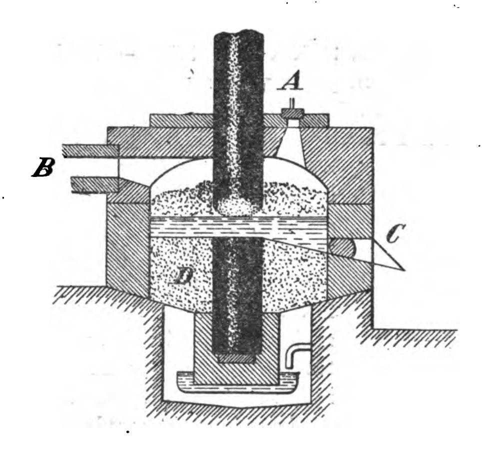


Fig. 53

por un núcleo de carbón o por una mezcla de óxido de cinc y cok, que actúa simultáneamente de resistencia y de reductor.

Actualmente los procedimientos electroquímicos son explotados en grande escala y las instalaciones ya en marcha junto con las proyectadas y en vía de construcción permitirán preparar, muy pronto, el 10 por 100 de la producción mundial del cinc.

10. Otros metales. — Se han hecho numerosos ensayos para reducir en el horno eléctrico los minerales de níquel, cobre, plomo, estaño, etc., todos ellos con resultados satisfactorios, si se consideran desde el punto de vista científico. Económicamente, ninguno de los procedimientos propuestos tiene ventajas suficientes para poder

competir con los métodos empleados desde hace tiempo en la pirometalurgia, porque la reducción con carbón es muy sencilla y, en general, no se requieren temperaturas en cuya obtención sea indispensable el horno eléctrico. Además, la pirometalurgia del cobre, del níquel, etc., está fundada casi siempre en una fusión oxidante que permite eliminar la mayor parte del hierro bajo la forma de óxido y de silicato, seguida de una reducción, y es evidente que en el horno eléctrico toda oxidación ha de ir acompañada de un desgaste rápido de los electrodos que imposibilita la explotación industrial en grande escala.

11. Hornos para la fusión de metales. — En la obtención de aleaciones uno de los mayores progresos de los tiempos modernos ha consistido en el empleo del horno eléctrico; durante los cinco últimos años se han instalado en los Estados Unidos cerca de 300 hornos de esta clase para la fusión del latón y de aleaciones parecidas, a causa de las ventajas que presentan sobre los hornos antiguos. En efecto, el horno eléctrico permite operar en una atmósfera no oxidante, lo que evita la volatilización y oxidación del metal; la temperatura se regula con más exactitud y el rendimiento térmico es mucho mayor.

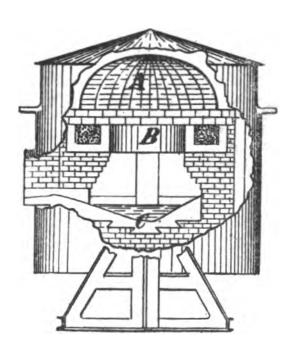


Fig. 54

Los hornos empleados son de los tipos de resistencia, de arco o de inducción. Como su capacidad es relativamente pequeña, no hay inconveniente en construirlos para una corriente monofásica. Entre los hornos más empleados citaremos el de Baily (fig. 54) que se construye para 75 y para 105 kilowatios. Es del tipo de resistencia independiente formada por carbón granulado dispuesto en la canal *B* de carborundo. Esta resistencia se calienta al paso de la corriente y el calor es reflejado por la bóveda *A* hacia la solera *C* del horno. Para facilitar la colada, está montado sobre un eje horizontal que permite balancearlo.

Otro tipo de horno muy empleado para la fusión de aleaciones, de virutas y otros desperdicios metálicos es el de Detroit (fig. 55). Consiste en una caja cilíndrica de material refractario dispuesta

para girar alrededor de un eje horizontal. Para ello descansa sobre dos pares de ruedas sobre las cuales gira mediante una cremallera y una rueda dentada movida por un motor especial. El arco directo salta entre dos electrodos regulados automáticamente y dis-

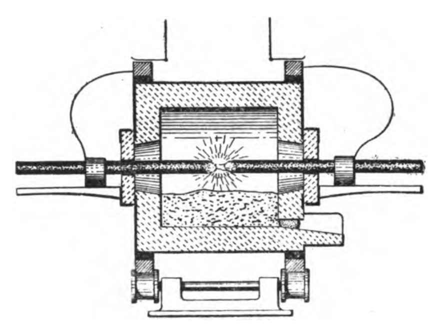


Fig. 55

puestos en el eje del horno. La rotación del mismo es indispensable para agitar el material que se funde y es general en los hornos de arco destinados a este objeto, porque sin esta precaución sería inevitable el calentamiento desigual y, por consiguiente, la volatilización de una parte de la aleación.

CAPÍTULO XXXII

ELECTROSIDERURGIA

1. Consideraciones generales. — La substitución del carbón por la energía eléctrica en la fabricación del acero está hoy completamente resuelta y sancionada por la práctica y ya la mayor parte de los aceros especiales se obtienen en hornos eléctricos. No puede decirse lo mismo de la reducción de los minerales de hierro para obtener las variedades comerciales de éste metal; la corriente eléctrica sólo puede substituir a 2/3 del carbón que se emplea en los hornos altos, es decir, la parte destinada a la obtención del calor necesario para la reacción, puesto que el otro tercio, tanto en los hornos eléctricos como en los altos hornos, es indispensable para reducir el óxido de hierro y, por lo tanto, sólo en los países donde el carbón es caro y, en cambio, disponen de minerales de hierro y de energía eléctrica barata, como en el Canadá y en Suecia, puede pensarse en obtener directamente la fundición en el horno eléctrico. Los gobiernos de estos dos países se han preocupado seriamente de esta cuestión y los resultados obtenidos son altamente satisfactorios.

2. Reducción electrotérmica de los minerales de hierro. — Calentando en el horno eléctrico una mezcla de carbón y de óxido de hierro se verifican las siguientes reacciones:

$$FeO + C = Fe + CO$$

$$Fe_2O_3 + 3C = 2Fe + 3CO,$$

y el óxido de carbono formado reduce el óxido férrico a ferroso en las partes más frías de horno,

$$Fe_2O_3 + CO = FeO + CO_2$$

Sin embargo, como se opera en presencia de un exceso de carbón, una parte del anhídrido carbónico es nuevamente reducido,

$$CO_2 + C = 2CO,$$

de suerte que los gases que se desprenden del horno eléctrico son suficientemente ricos en óxido de carbono para que su combustión pueda aprovecharse en la calcinación de los minerales y fundentes que han de entrar en el horno. Como fundente se emplea el mismo que en los altos hornos, es decir, el carbonato de cal, y su misión consiste, igualmente, en la eliminación del silicio y de otras impurezas del mineral bajo la forma de silicatos fusibles. En algunos casos la adición de cuarzo puede ser necesaria si la ganga del mineral tiene carácter básico.

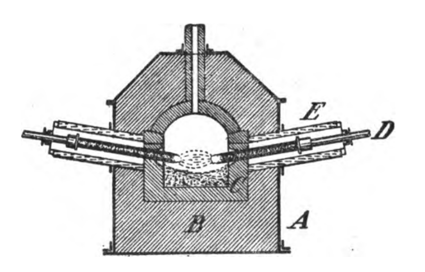


Fig. 56

3. Horno de Stassano.—Los primeros experimentos en grande escala, que demostraron la posibilidad de reducir económicamente los minerales de hierro en el horno eléctrico, fueron hechos por Stassano en Italia. El más perfeccionado de sus hornos, cuya explotación se abandonó hace ya tiempo, está representado en la figura 56 y fué construído para obtener directamente acero mediante el mineral de hierro y carbón. Consiste en una caja de hierro *A*, revestida interiormente con ladrillos refractarios *B*, y ladrillos de magnesita *C*. Los electrodos *D* de carbón están protegidos y enfriados por una camisa *E*, por la cual circula agua fría; su número es variable, según la forma de la corriente alterna empleada; generalmente son tres para una corriente trifásica. La carga, formada por el mineral de hierro, carbonato cálcico y carbón, se introduce en el horno previamente transformada en briquetas mediante una disolución de silicato sódico, y el óxido de carbono debía ser empleado en la calcinación de los materiales usados en la siguiente carga. El horno está montado mediante una disposición que permite darle un movimiento rotatorio alrededor de un eje ligeramente oblicuo con respecto al plano horizontal. Cargado el horno, se pone

en marcha para obtener un hierro muy pobre en carbono, que se afina inmediatamente en el mismo horno, después de lo cual se sangra y se introduce una nueva carga. Por lo tanto, la marcha de este horno es forzosamente discontinua a causa de la afinación que requiere el acero; además, exige minerales de hierro muy puros, especialmente, exentos de azufre, porque este cuerpo, tan perjudicial para los hierros comerciales, sólo puede eliminarse en el horno eléctrico cuando se opera con una carga fuertemente reductora, tal

como la que se emplea para obtener la fundición.

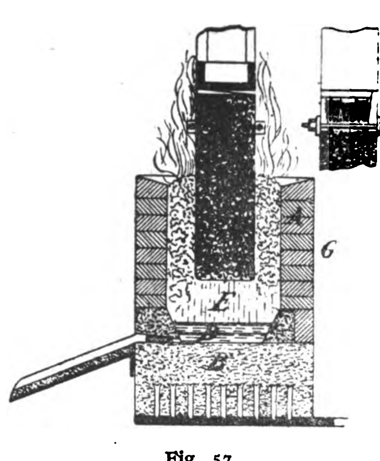


Fig. 57

4. Horno de Héroult. — P. L. T. Héroult ha sido uno de los electrometalúrgicos que más ha contribuído a fijar la forma que actualmente se da a los hornos eléctricos para la obtención de la fundición. La figura 57 representa el horno empleado por Héroult en el Canadá. Está constituído por ladrillos refractarios, *A*, que forman la cuba, de unos 120 cm. de diámetro, y por el carbón conductor, *B*, apisonado sobre una placa de fundición unida a uno de los polos del generador eléctrico. El revestimiento de carbón sube un poco más arriba del nivel alcanzado por el metal fundido *D*, y las escorias *E*, para evitar la acción corrosiva de éstas sobre los ladrillos refractarios. El electrodo de carbón está sostenido por unas cadenas que permiten subirlo o bajarlo, operación que se hace automática y mecánicamente por medio de un motor que funciona en uno u otro sentido según que la corriente que atraviesa el horno sea mayor o menor que la normal. El envolvente exterior de hierro ocasionaría la disminución del factor de potencia si formase un circuito magnético completo, por lo cual está interrumpido según una de las generatrices del cilindro, que se substituye por una cinta de cobre.

Como reductor se emplea el carbón de madera, que en el Canadá puede obtenerse en buenas condiciones económicas. Operando

con cargas fuertemente reductoras se obtienen fácilmente fundiciones con sólo el 0,06 por 100 de azufre, aunque los minerales sean muy ricos en este elemento; en efecto, el azufre se elimina con las escorias principalmente bajo la forma de sulfuro y este cuerpo sólo puede formarse en un medio reductor. Esta es una de las causas por las cuales se ha abandonado casi por completo el intento de preparar al acero en el horno eléctrico, puesto que para obtener este metal es preciso operar con un esceso muy limitado de carbón. En cambio la fundición obtenida en un medio muy reductor retiene una gran cantidad del fósforo y del silicio contenidos en el mineral, si bien, este último puede eliminarse en gran parte, según Héroult, empleando un exceso de caliza.

5. Horno de Livet. — El horno que Keller construyó en Livet (Francia) difiere del anterior principalmente por constar de dos

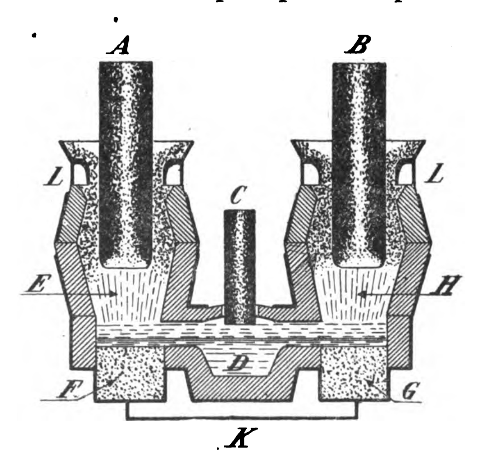


Fig. 58

cubas (fig. 58) y tres electrodos, de los cuales, normalmente, sólo funcionan los dos extremos, *A* y *B*. El electrodo central *C* sirve tan sólo para calentar el metal y la escoria contenidos en el crisol o depósito *D* antes de la colada. Cuando el horno está vacío la corriente entra por *A* y salta en forma de arco entre *E* y el bloque *G* y de éste pasa al electrodo *B* por intermedio de otro arco. Cuando el horno está en marcha la unión entre *F* y *G* se hace mediante la

fundición acumulada en el fondo del horno. El óxido de carbono desprendido se recoje en *L* y se utiliza para calcinar los minerales o para mover un motor de gas. El revestimiento interior del horno está constituído por una mezcla de alquitrán y dolomita calcinada que se coloca mediante un molde y que resiste muy bien la acción del hierro fundido y de las escorias. Como reductor se emplea el cok.

6. Horno de Haanel. — Una modificación probablemente ventajosa del horno de Héroult, que fué ideada por Haanel, consiste en darle la forma de una *U* e introducir el electrodo por la parte superior de la curvatura, de manera que el arco salte entre éste y la solera del horno. El mineral se introduce por los extremos de las dos ramas laterales que constituyen una doble cuba del horno, y cuya longitud no está limitada por la necesidad de emplear electrodos relativamente cortos.

7. Hornos suecos. — El gobierno sueco subvencionó los trabajos de los ingenieros Grönwald, Lindblad y Stalhane, los cuales, después de largos y costosos ensayos, llegaron a construir un horno cuyo tipo parece formar una época definitiva en la historia de la Electrosiderurgia. El horno, que se conoce con el nombre de Domnarfvet por haber sido instalado en esta localidad de Suecia, tiene una forma que recuerda mucho la de un alto horno. Está representado en la figura 59, cuyo examen nos dispensará de describirlo con detalle. La corriente empleada es trifásica con tres electrodos, de los cuales sólo uno es visible en la figura. Una parte de los gases formados son aspirados por la bomba *C* que los inyecta en el crisol cerca de los electrodos; el objeto de esta disposición consiste en enfriar los electrodos y asegurar su conservación. Otra parte de los gases se emplea para calcinar los minerales que han de formar la carga. Como reductor se emplea el carbón de madera. La posición de los electrodos se regula automáticamente.

El horno de Frick, enteramente parecido al anterior, por su construcción, no difiere de él más que en los electrodos; para evitar su rápido desgaste se les rodea de cok que a la temperatura del horno es suficientemente conductor para transportar una buena parte de la corriente.

En Trollhätan se ha construído un horno del mismo tipo que los anteriores prescindiendo de la inyección de gases alrededor de

los electrodos, porque parece que el anhídrido carbónico contenido en aquéllos los oxida, anulando la ventaja de su enfriamiento. Otras pequeñas diferencias, como la existencia de cuatro electrodos y la forma en que está suspendida la cuba no modifican esencialmente los principios en que está basado el horno de Domnarfvet.

Los resultados económicos obtenidos en la reducción de los minerales de hierro con los hornos eléctricos pueden resumirse en los datos siguientes. Para obtener una tonelada de fundición se

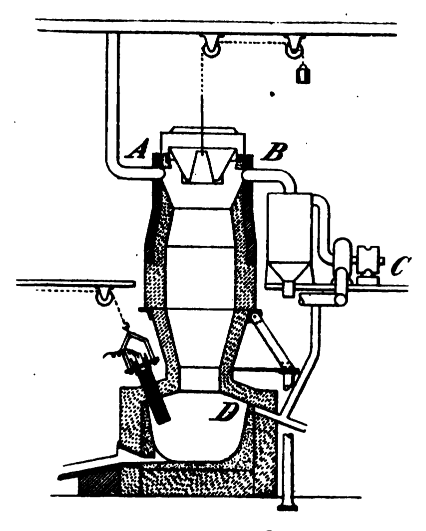


Fig. 59

necesita una cantidad de energía eléctrica equivalente 1/4 de caballo de vapor-año y 0,33 toneladas de carbón. En un alto horno cada tonelada de fundición obtenida consume una tonelada de carbón y, por lo tanto, para que el horno eléctrico pueda substituirle será preciso que las 0,66 toneladas de carbón economizadas con éste cuesten más que la energía eléctrica correspondiente al 1/4 de caballo de vapor-año que el horno eléctrico emplea en la fabricación de una tonelada de fundición, suponiendo que los demás gastos sean iguales en ambos procedimientos, como puede aceptarse sin gran error. Como ya dijimos en otro lugar, estas condiciones

sólo se presentan en países de escasa producción hullera que disponen al mismo tiempo de energía eléctrica abundante y barata.

8. Fundamentos de la fabricación y afinación del acero. — La mayor parte del acero que circula en el comercio se obtiene por descarburación de la fundición en los convertidores Bessemer y en los hornos Martín-Siemens. El procedimiento Bessemer consiste en inyectar una corriente de aire a través de la fundición, para quemar el silicio y el carbono, hasta transformarla en hierro dulce y añadir luego la cantidad calculada de otra fundición para desoxidarla e introducir el carbono, silicio, manganeso, etc., que deba contener el acero. En el procedimiento Martín-Siemens la fundición líquida se mezcla con hierro oxidado de deshecho, o con mineral de hierro, para que el oxígeno contenido en éstos oxide el exceso de carbón. En ambos procedimientos es preciso, además, eliminar en lo posible el azufre y el fósforo cuya presencia comunica malas cualidades al acero. El primero de estos dos metaloides desaparece, en gran parte espontáneamente, cuando se mantiene la fundición por algún tiempo en estado líquido, porque el manganeso se une con él formando sulfuro manganoso y pasa a las escorias. La separación a fondo del azufre sólo es posible cuando el hierro contiene gran cantidad de cuerpos reductores, como el carbón y el silicio, y en presencia del óxido de calcio; el sulfuro de cal formado por una de las reacciones:

$$C + (FeMn)S + CaO = CaS + FeMn + CO$$

$$Si + 2(FeMn)S + 2CaO = 2CaS + 2FeMn + SiO_2,$$

se reparte entre el hierro líquido y la escoria, según un coeficiente de repartición muy favorable para ésta. Por tanto, la desulfuración exige un metal completamente desoxidado, rico en reductores y una escoria fuertemente básica.

Por el contrario, la defosforación sólo es posible en un medio oxidante. El fósforo no arde en el convertidor Bessemer ácido, pero lo hace con mucha energía cuando se añade una gran cantidad de cal, que lo transforma en fosfato cálcico, con un desprendimiento considerable de calor. Por esta razón el silicio, que es indispensable en las fundiciones que han de tratarse en un convertidor de revestimiento ácido, porque su combustión suministra la mayor parte del calor necesario para elevar la temperatura del metal en fusión

a medida que se descarburiza, deja de tener importancia en las fundiciones ricas en fósforo destinadas al convertidor ácido ideado por Thomas. Por lo tanto, la eliminación del fósforo se lleva a cabo con el metal oxidado en presencia de la cal.

Conocidos en líneas generales los fundamentos de la obtención y de la afinación del acero, veamos cuál es el campo de acción del horno eléctrico en esta industria. El horno eléctrico no puede ser un aparato de oxidación y, por tanto, en general, no podrá substituir al horno de Martín-Siemens y al convertidor Bessemer para transformar la fundición en acero; sin embargo, como las variedades comerciales del acero son tan grandes como sus aplicaciones y frecuentemente se requieren productos de una pureza extraordinaria, que sólo pueden obtenerse trabajando con gran precisión sobre cantidades relativamente pequeñas de hierro, el horno eléctrico ha llegado a ser un poderoso instrumento de trabajo en la fabricación de aceros especiales. He aquí algunas de sus principales aplicaciones.

a) Desulfuración del acero, facilitada por la posibilidad de operar en condiciones eminentemente reductoras.

b) Substitución de los hornos de crisoles cuyo rendimiento térmico es tan insignificante comparado con el de los hornos eléctricos, que el empleo de éstos puede resultar económico, aunque no se disponga de energía eléctrica barata.

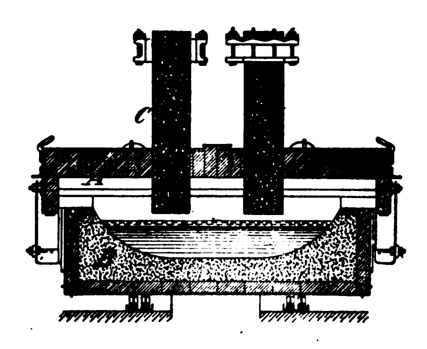
c) Eliminación de las últimas impurezas del acero afinado previamente en el convertidor Bessemer o en el horno Martín-Siemens.

d) Fusión del acero con otros metales o aleaciones para preparar productos especiales, como los aceros al níquel, al cromo, al tungsteno, etc.

El horno eléctrico permite operar a temperaturas muy elevadas, a las cuales pueden mantenerse líquidas escorias muy básicas que facilitan la eliminación completa de las impurezas. La posibilidad de excluir el aire permite obtener escorias exentas de óxidos de hierro y un acero completamente libre de oxígeno y de nitrógeno. Todas estas ventajas conducen a la obtención de un acero de excelentes cualidades, mejor que el obtenido en los hornos de crisoles.

Como la descripción de las operaciones que pueden realizarse en un horno eléctrico nos llevaría demasiado lejos del objeto que nos hemos propuesto, nos limitaremos a explicar el procedimiento que se sigue para obtener acero afinado. Supondremos que el metal

introducido en el horno no deba sufrir más que una depuración para eliminar el fósforo y el azufre. Se empieza por provocar una oxidación enérgica, adicionando al metal fundido mineral puro de hierro y caliza en la proporción necesaria para obtener una escoria relativamente fusible, que permita empezar la desfosforación a temperatura baja. Luego, se repiten las adiciones de cal y, si la escoria fuese demasiado viscosa, se añade un poco de fluorina para aumentar su flúidez. Terminada la desfosforación y eliminadas las escorias, se procede a la desulfuración añadiendo carbón o ferrosilicio que reducen los óxidos y luego cal, para que se forme el sulfuro cálcico que pasa a la escoria casi totalmente, después de lo cual, sólo falta separar las escorias, corregir el tanto por ciento de carbono y colar el acero.



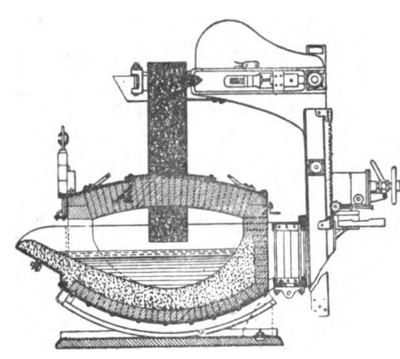


Fig. 60

9. Horno de Héroult.— Uno de los hornos mejor conocidos para la fabricación del acero es el de Héroult que está representado en la figura 60. Pertenece a la categoría de los de arcos directos en serie. La corriente pasa de uno a otro electrodo por medio del metal fundido y entre éste y los electrodos, a través de la escoria, saltan los dos arcos. Esta disposición tiene la ventaja de calentar fuertemente la escoria que se mantiene flúida durante toda la operación y de permitir el empleo de tensiones más elevadas que los hornos con un solo arco y, por tanto, la de utilizar corrientes de menos intensidad que originan menores pérdidas de energía por la resistencia de los conductores fuera del aparato. Se construye de ladri-

llos silíceos *A*, y con una solera *B* de magnesita; está protegido exteriormente por un revestimiento de hierro en el fondo y en las paredes laterales y de bronce en la cubierta con objeto de evitar la disminución del factor de potencia que ocasionaría el circuito magnético alrededor de los electrodos cuando se emplea corriente alterna. Una camisa de agua *c*, alrededor de cada electrodo les enfría evitando su oxidación en la parte expuesta al aire y proteje al mismo tiempo, los ladrillos de la cubierta que, por estar en contacto con los electrodos muy calientes, se deteriorarían muy rápidamente. El horno descansa sobre unos carriles que permiten balancearlo en el momento de la colada; esta disposición imposibilita la suspensión de los electrodos tal como se hace en los demás hornos y obliga a sujetarlos en unos soportes fijos sobre el mismo aparato. La posición de los electrodos puede regularse a mano al principio de la operación, pero luego se regula automáticamente por medio de un motor eléctrico que gira en distintos sentidos según que la intensidad de la corriente que pasa por los electrodos sea mayor o menor que la normal. En los hornos de grandes dimensiones se emplea la corriente trifásica con tres electrodos y se balancea mediante una prensa hidráulica.

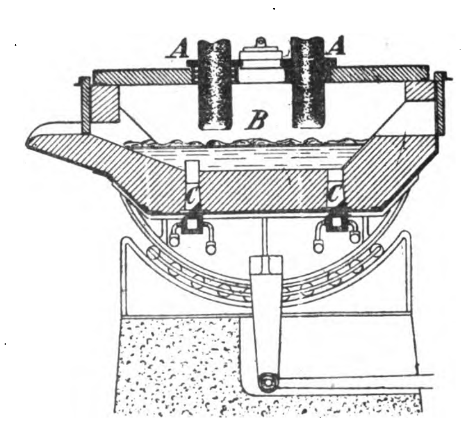


Fig. 61

10. Horno de Girod. P. Girod ha construído para la *Société Anonyme Electrométallurgique, Procédés Paul Girod*, un horno eléctrico de arcos en derivación, cuyo esquema puede verse en las figuras 61 y 62. Consta de un cierto número de electrodos de carbón suspendidos mediante un soporte solidario del horno y cuya altura es regulada por un motor que se mueve automáticamente. Esta regulación es mas fácil que en el horno de Héroult, o en los similares con dos arcos en serie, porque en éstos las irregularidades se producen en dos puntos distintos del circuito. Los electrodos van

protegidos mediante una camisa de agua *A*, y el arco eléctrico salta entre el metal fundido, que está en comunicación con el otro polo del generador eléctrico, mediante las barras de acero *C* por cuyo extremo inferior hueco circula una corriente de agua. Estos electrodos pueden llegar a fundirse en la parte que está en contacto con el metal líquido sin que ello acarree ningún contratiempo en la marcha del horno. Los hornos pequeños de este tipo emplean una tensión de 50 voltios porque sólo hay un arco en serie lo cual

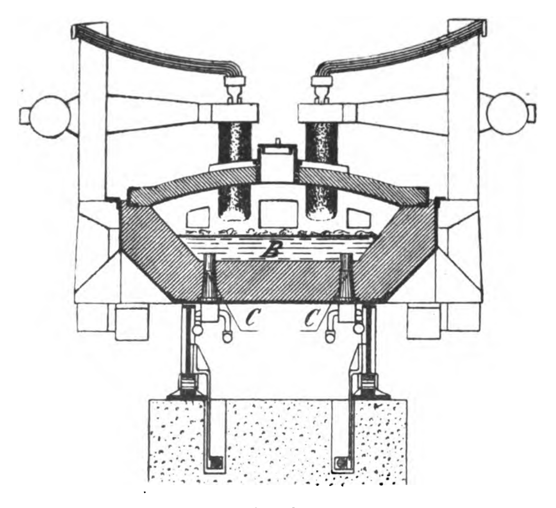


Fig. 62

constituye una desventaja con respecto al horno de Héroult, que consume 110 voltios; efectivamente, a igualdad de potencia de ambos hornos el de Héroult necesita una corriente de intensidad mucho menor y, por lo tanto, con conductores de menor sección se pueden conseguir rendimientos mejores en el transformador y en las transmisiones. Otro inconveniente de este horno consiste en la envolvente de palastro que forma un circuito magnético alrededor de la corriente y disminuye el factor de potencia, si bien, puede evitarse substituyendo una parte del hierro por una plancha de cobre. El horno está construído con magnesita o dolomita en forma de ladrillos. El mecanismo mediante el cual se balancea el

horno, su forma general y otros detalles de menor importancia pueden verse en las figuras adjuntas.

11. Horno de Keller. — Al mismo tipo pertenece el horno de C. A. Keller (fig. 63). La solera del horno está constituída por una serie de vástagos de hierro fijos a una placa del mismo metal en comunicación con uno de los polos del generador eléctrico. El espacio libre que los vástagos dejan entre sí se llena con un material refractario, generalmente formado por una mezcla de magnesia calcinada y alquitrán que, a temperaturas elevadas, conduce bastante bien la corriente eléctrica. En la suspensión del electrodo y la construcción del horno difiere muy poco del de Girod y a la ventaja que con éste posee de repartir uniformemente el calor en toda la masa del metal fundido deben oponerse los inconvenientes que hemos señalado para el horno anterior.

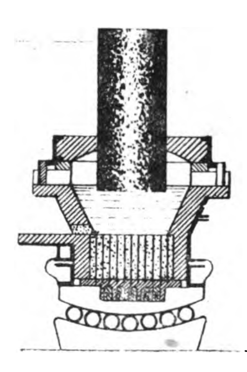
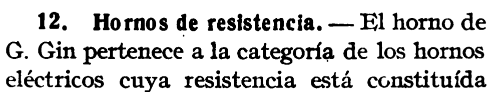


Fig. 63



12. Hornos de resistencia. — El horno de G. Gin pertenece a la categoría de los hornos eléctricos cuya resistencia está constituída por la misma carga. Consiste en una canal profunda de nueve metros de longitud, 25 cm. de ancho y 48 cm. de profundidad, formando un zig-zag en el plano horizontal de una masa refractaria y mal conductora de la electricidad. La corriente eléctrica de 50000 amperios y 15 voltios es conducida a los extremos de esta canal que contiene el hierro fundido para afinar, mediante dos electrodos de hierro con refrigeración interior. Este aparato está montado sobre un truck que se coloca en el interior de una construcción de mampostería formada por tres paredes verticales, una puerta y una cubierta provista de una boca para la carga del horno. El empleo de corrientes de intensidad tan enorme lleva consigo una pérdida de energía muy grande en los conductores y en el transformador; además las escorias sólo se calientan por su contacto con el metal fundido, puesto que su mala conductividad impide la calefacción por la corriente eléctrica. Este inconveniente lo presentan también los hornos de inducción de que vamos a tratar.

13. Hornos de inducción. — Un horno de inducción puede considerarse como un transformador de corriente alterna cuyo devanado secundario está constituído por una sola espira, en corto circuito, formada por el metal que se pretende calentar. El horno tipo de esta clase es el de Kjellin representado en la figura 64. El circuito magnético *C*, está construído por láminas de hierro dulce. *D* es el carrete del circuito primario alimentado con una corriente de alta tensión, que puede llegar a 6000 voltios, y está constituído por un devanado de alambre de cobre aislado. Una corriente de aire inyectada a su alrededor evita el recalentamiento excesivo del mismo. El metal, previamente fundido, se vierte en la canal circular que da una vuelta completa alrededor del circuito primario, y después de cada colada ha de dejarse en el horno una cantidad de metal fundido capaz de formar un anillo completo puesto que la pequeña f. e. m. de la corriente inducida no permitiría crear una corriente de bastante intensidad para fundir una carga sólida formada por trozos de hierro.

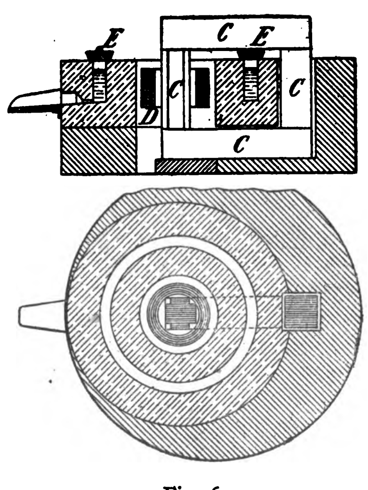
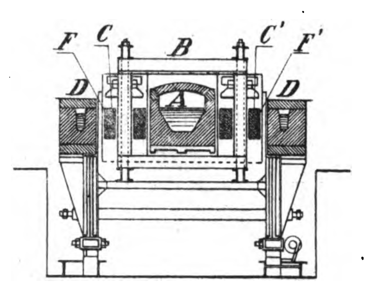


Fig. 64

Sabido es que dos conductores atravesados por corrientes del mismo sentido se atraen; esta atracción se manifiesta también entre los infinitos elementos paralelos en que se puede descomponer un conductor y, por tanto, cuando una corriente alterna o continua atraviesa un líquido éste tiende a contraerse. Si la intensidad de la corriente alcanza cierto límite, el estrangulamiento, que crece a medida que la sección del conductor se hace más pequeña, es tan completo que la interrumpe. Hay, pues, un límite para la densidad de la corriente que circula por un conductor líquido y, por tanto, para la temperatura que puede alcanzarse en los hornos que acabamos de describir. Para el hierro y para los metales de densidad elevada este límite es suficientemente alto y no constituye un gran inconveniente. En cambio, el rendimiento eléctrico del horno consi-

derado como un transformador es forzosamente muy pequeño y no se consigue mejorarlo mucho aumentando la longitud de la canal y, por consiguiente, la resistencia. Algunas modificaciones tienden a evitar la dispersión del flujo magnético pero, aun así, estos hornos sólo pueden emplearse cuando las operaciones que deba sufrir el acero antes de su completa afinación no son muy complicadas. La causa principal está en la necesidad de construir la canal de una sección tan pequeña que dificulta todas las operaciones mecánicas a que deban ser sometidas las escorias.



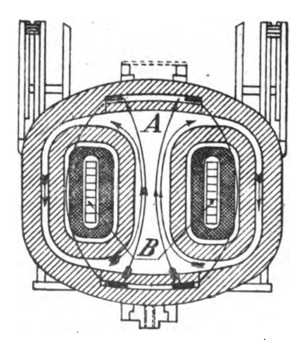


Fig. 65

Para evitar este inconveniente sería preciso que la canal presentase un ensanchamiento, que podríamos considerar como el laboratorio del horno, lo cual es imposible con el de Kjellin porque todo aumento de sección supondría una disminución de la resistencia y, por tanto, el enfriamiento y solidificación del metal. Röschling y Rodenhauser han resuelto esta dificultad, en el horno que lleva su nombre, dando a la canal la forma de un 8 (fig. 65) y calentando el laboratorio mediante una corriente inducida en un devanado secundario del mismo horno. *B* es el circuito magnético, alrededor del cual se arrolla el circuito primario formado por los carretes *C* y *C'*. Las dos canales circulares *D*, que constituyen dos espiras del circuito secundario, se reunen en *A* formando el laboratorio del horno, y como la sección de éste es todavía demasiado grande para que en él se alcance la temperatura necesaria, se han dispuesto otros dos carretes, *F* y *F'*, alrededor del núcleo para que la corriente en ellos inducida pase a través del metal contenido en el laboratorio mediante los bloques a que están unidos los extremos de sus devanados. Estos electrodos auxiliares están protegidos por una capa de magnesita cuya conductividad,

a temperatura elevada, es suficiente para conducir la corriente hasta el acero fundido.

Estos mismos inventores han construído un horno para corriente trifásica fundado en el mismo principio mediante tres núcleos verticales unidos entre sí por encima y por debajo del horno. Cada uno de ellos posee un devanado primario correspondiente a una de las fases y a su alrededor se hallan situadas las canales reunidas en un laboratorio común, provisto de las piezas polares que conducen la corriente destinada a elevar la temperatura del mismo. El uso de la corriente trifásica produce en el horno un campo magnético rotatorio que obliga al acero a circular a través del laboratorio y de las canales asegurando la homogeneidad del producto obtenido.

14. Aleaciones de hierro. — Una de las aplicaciones más interesantes del horno eléctrico consiste en la preparación de las aleaciones del hierro con diferentes metales y metaloides como, por ejemplo, el manganeso, el cromo, el níquel, el cobalto, el vanadio, el tungsteno, el titano y el silicio, de las cuales se consumen cantidades crecientes en la fabricación del acero, unas veces con el objeto de preparar un metal exento de óxido, aprovechando la gran afinidad de estos cuerpos con el oxígeno y, muy frecuentemente, para introducir en el acero alguno de los metales que como el magnaneso, el cromo, el tungsteno, etc., le comunican propiedades muy útiles.

Para ambas aplicaciones es evidente que el hierro aleado no puede representar ningún inconveniente puesto que es uno de los componentes del acero y en cambio, se aprovecha la mayor facilidad con que son reducidos por el carbón los óxidos de dichos metales cuando se lleva a cabo en presencia del hierro. Este se introduce junto con la mezcla de carbón y de óxido que se trata en el horno eléctrico, en forma de desechos de acero, preferibles a los de las demás variedades comerciales del hierro por su mayor pureza, o de mineral de hierro, en cuyo caso la cantidad de carbón debe ser suficiente para reducir a todos los óxidos de la mezcla.

Generalmente las aleaciones del hierro se preparan en hornos eléctricos con solera de carbón, lo cual hace que este elemento constituya una de sus impurezas frecuentes. Como la introducción de una de estas aleaciones en el acero haría variar sensiblemente el por ciento en carbono del mismo, es conveniente eliminarlo pre-

viamente o preparar aleaciones que no lo contengan; esto se consigue fundiéndolas en el horno eléctrico a temperatura elevada con el óxido del mismo elemento que constituye el componente principal de la aleación y que, al ser reducido, oxida completamente al carbón.

La pureza de las primeras materias empleadas en la fabricación de las aleaciones de hierro es de mucha importancia; especialmente debe evitarse la presencia del fósforo y del arsénico. Las aleaciones que contienen una cantidad apreciable del primero de estos elementos, cuando se ponen en contacto de la humedad, producen fosfamina, cuya inflamabilidad espontánea ha ocasionado serias explosiones. El arsénico produce arsenamida, cuerpo muy venenoso.

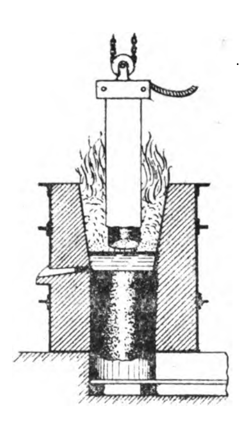


Fig. 66

Una gran parte de las aleaciones de manganeso se preparan todavía en el alto horno donde pueden obtenerse también aleaciones relativamente pobres de silicio, de cromo, etc. Sin embargo, el horno eléctrico resulta mucho más económico y permite obtener aleaciones muy concentradas, aprovechando todo el metal contenido en el óxido. Por el contrario, en los altos hornos es inevitable que las escorias retengan una gran parte del óxido no reducido, lo cual constituye un grave inconveniente cuando éste es un mineral caro, como, por ejemplo, en el caso del cromo, del vanadio, del tungsteno, etc.

El horno eléctrico empleado en la fabricación de las aleaciones del hierro es muy parecido al que hemos descrito para le carburo de calcio (fig. 66). El fondo de un crisol de grandes dimensiones constituye uno de los electrodos y sobre él se reune la aleación, que se sangra como en los demás hornos. El otro electrodo es también de carbón y está suspendido mediante unas cadenas que permiten hacerlo descender a medida que se gasta por su extremo inferior. Se prepara reuniendo en un paquete varias barras de carbón y revistiendo el conjunto con una lámina de palastro para evitar que se oxide en las partes que se hallan fuera del horno.

La figura 66 representa el horno típico para la preparación de ferrosilicio. Las primeras materias son el cuarzo, el cok, la

antracita, los minerales de hierro y desechos de este metal o de acero. La reacción con los minerales de hierro y el cuarzo es:

$$SiO_2 + Fe_2O_3 + 5C = Si + 2Fe + 5CO,$$

pero las cantidades de óxido de hierro y de cuarzo deberán estar en la proporción necesaria para que resulte el ferro-silicio de la riqueza deseada. Se desintegran en trozos del tamaño de una nuez. El carbón se emplea en la cantidad teórica para realizar la reducción de los óxidos. El cok presenta el inconveniente de su conductividad eléctrica, que es demasiado elevada para mantener la resistencia necesaria de la carga; en su lugar va empleándose cada día más la antracita. Como mineral de silicio el cuarzo es preferible a la arena porque ésta puede producir obstrucciones en el horno. Como ya hemos dicho, el arsénico y el fósforo son impurezas que deben evitarse en absoluto, mucho más en el caso del ferrosilicio por la facilidad con que esta aleación reacciona con el agua, o simplemente, con la humedad del aire, produciendo hidrógeno, que en presencia de aquellas impurezas, es altamente tóxico y espontáneamente explosivo y ha dado lugar a serios accidentes. La cantidad de carbono contenido en el ferrosilicio es siempre muy pequeña debido a la propiedad que tiene el silicio de impedir la formación del carburo de hierro. Se ha demostrado que el contenido en silicio más conveniente ha de ser superior al 70 por 100 o inferior al 30 por 100. Las aleaciones de composición intermedia se desintegran espontáneamente con producción de gases venenosos.

Una novedad interesante en la fabricación de las aleaciones del hierro es la introducida en Noruega por C. W. Söderberg (1) para evitar la pérdida de calor y de tiempo que ocasiona el cambio de los electrodos cuando llegan a ser demasiado cortos para poder trabajar con ellos. Consiste en el empleo de un electrodo continuo que se alarga por el extremo opuesto al horno a medida que se gasta. Está constituído por una envoltura de palastro dentro de la cual se apisona una mezcla caliente de cok, antracita y alquitrán. Esta mezcla se cuece cuando está cerca del horno, en parte

(1) J. W. Richards, Trans. Am. Electroch. Soc. 37, 169, (1920).



por el calor radiado por éste y en parte por el calor desprendido en la envoltura de palastro por la cual circula la corriente, y se transforma en una masa de carbón que posee la misma conductividad que los carbones artificiales para electrodos. A medida que se consume, se sueldan a la parte superior nuevas envolturas de palastro y se llenan con la mezcla antes citada.

CAPÍTULO XXXIII

PROCEDIMIENTOS ELECTROQUÍMICOS PARA FIJAR EL NITRÓGENO ATMOSFÉRICO

1. Generalidades. — Hace unos veinte años predijo Vergara que los yacimientos de nitrato sódico estarían agotados en un plazo que recientemente acaba de expirar. Afortunadamente para la humanidad, sus cálculos debieron estar mal fundados, y la exportación del salitre de Chile continúa aumentando cada año para abastecer las industrias del ácido nítrico, explosivos, etc., y fertilizar las tierras de labor de donde el hombre obtiene sus alimentos. Por errónea que fuese la profecía de Vergara, su utilidad ha sido tan grande, que bien puede dispensarse al profeta fracasado las inquietudes que un día despertó, puesto que al pensar en la posibilidad de que en un plazo no muy remoto se agotasen los yacimientos de Chile, de donde el hombre saca la mayor parte del nitrógeno combinado necesario para la agricultura y la industria, se tuvo que resolver el problema de transformar las reservas inagotables del nitrógeno atmosférico en amoníaco, en ácido nítrico o en otra forma que pudiese ser empleada como abono. El problema está hoy completamente resuelto por los cuatro procedimientos siguientes:

1.º Combinación del nitrógeno con el oxígeno atmosférico, mediante la temperatura que se alcanza en el arco eléctrico. El óxido nítrico formado se transforma fácilmente en ácido nítrico, nitritos o nitratos.

2.º Combinación del nitrógeno con el carburo de calcio para formar la cianamida cálcica, utilizable directamente como abono o en la obtención del amoníaco.

3.º Combinación del nitrógeno con el hidrógeno para obtener directamente el amoníaco.

4.º Reacción del nitrógeno con una mezcla de carbón y de óxido de aluminio que produce nitruro de aluminio, del cual se obtiene fácilmente amoníaco.

De estos procedimientos el tercero, que debemos a los trabajos de Haber, cae fuera de los dominios de la Electroquímica, por lo cual sólo nos ocuparemos en los otros tres.

2. Oxidación del nitrógeno. — Prietsley fué el primero que observó la formación de un ácido al saltar la chispa eléctrica en el seno del aire. Posteriormente, Cavendish demostró que el ácido formado no era, como creyó Prietsley, el carbónico, sino un ácido nitrogenado, o de acuerdo con lo que hoy se sabe, una mezcla de los ácidos nitroso y nítrico. Mme. Lefèbre en 1859 patentó por primera vez un procedimiento para obtener ácido nítrico del aire que por el atraso de la electrotecnia no podía prosperar en aquellos tiempos. Crookes, más recientemente, en 1892, llamó la atención sobre la importancia que para la humanidad podía tener el fenómeno observado por Prietsley, que poco tiempo después, estudiaron con más detención Rayleigh y Ramsay. Este último llegó a determinar el rendimiento, que en sus experimentos alcanzó 49 gramos de ácido nítrico por kilowatio-hora. Hoy, gracias principalmente a los trabajos de Nernst y de Haber, están bien conocidas las condiciones en que tiene lugar la reacción reversible

$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO - 43200 \text{ cal.};$$

llamada también combustión del aire.

Nersnt estudió la constante de equilibrio de esta reacción haciendo pasar la mezcla de nitrógeno y de oxígeno por un tubo de platino calentado a diferentes temperaturas mediante una corriente eléctrica. El óxido nítrico es un cuerpo endotérmico y, por tanto, la cantidad formada del mismo ha de cercer con la temperatura. Si cuando ésta ha alcanzado un cierto valor, correspondiente a una determinada composición de la mezcla de nitrógeno, oxígeno y óxido nítrico, dejamos que se enfríe lentamente, al final de la operación no se encontrará la menor porción de éste último porque, siendo reversible la reacción que produce el óxido nítrico, al enfriarse, pasa por temperaturas a las que su concentración de equi-

librio es prácticamente nula. Como, por otra parte, la marcha de la reacción no puede seguirse por la medida de la densidad de la mezcla, porque en ella no hay variación de volumen, es preciso recurrir al análisis directo de los productos de la reacción enfriándolos bruscamente a una temperatura muy inferior a la que se ha alcanzado en el tubo de platino. De esta manera la velocidad con que se establece el equilibrio que, como en todas las reacciones químicas, disminuye rápidamente con la temperatura, llega a ser tan pequeña que el análisis puede hacerse antes de que haya descompuesto una cantidad sensible del óxido nítrico formado a la temperatura estudiada. Realmente, enfriando hasta 600° C, se impide ya en absoluto la descomposición, que no empieza a ser sensible hasta los 700°. El tiempo necesario para que se establezca el equilibrio, que puede ser una medida de la velocidad de reacción en uno o en otro sentido, depende de la temperatura según se indica a continuación.

Temperatura	Tiempo necesario para alcanzar el equilibrio
1500°	30 horas
2100°	5 segundos
2500°	1/100 de segundo
2900°	3,5/100000 de segundo

El tanto por ciento en volumen de óxido nítrico que corresponde al equilibrio para una mezcla de oxígeno y de nitrógeno de la composición del aire y para diversas temperaturas puede verse en el cuadro siguiente:

Temperatura en grados centígrados	NO por 100 en volumen		Temperatura en grados centígrados	NO por 100 en volumen	
	Calculado	Observado		Calculado	Observado
1527	0,34	—	2227	1,79	—
1538	0,35	0,37	2307	2,04	2,05
1727	0,61	—	2402	2,37	2,23
1760	0,67	0,64	2627	3,20	—
1922	0,98	0,97	2927	4,43	5

Los valores calculados por Nernst, basándose en el calor de formación del óxido nítrico, concuerdan bien con los observados por el

mismo químico, lo cual parece demostrar que la reacción es puramente térmica y que, por lo tanto, la concentración de equilibrio sólo ha de depender de la temperatura.

La reacción puede estudiarse también haciendo explotar la mezcla de un volumen de oxígeno y dos de hidrógeno en presencia del aire. Después de la explosión se puede comprobar que una parte del nitrógeno se ha transformado en diferentes óxidos. En efecto, al explotar la mezcla de oxígeno y de hidrógeno se produce una temperatura muy elevada, que puede calcularse con bastante exactitud, y el óxido nítrico formado no tiene tiempo de descomponerse porque el enfriamiento de los productos de la explosión es extremadamente rápido. Los resultados obtenidos por este procedimiento concuerdan con los hallados por Nernst.

De lo que acabamos de explicar se deduce que la concentración máxima de óxido nítrico se obtendrá a la más alta temperatura que pueda alcanzarse y, efectivamente, todo el ácido nítrico sintético que hoy se obtiene procede de hornos calentados mediante el arco eléctrico, pero como en éste la corriente es transportada por iones gaseosos, cabe preguntar: ¿Las reacciones en el arco eléctrico son debidas exclusivamente a su elevada temperatura o desempeña en ellas un papel importante la corriente eléctrica, con los iones que la conducen? Haber cree esto último y sus experimentos han demostrado que, haciendo pasar una mezcla de nitrógeno y de oxígeno por un tubo enfriado exteriormente, se mantiene un arco eléctrico, cuya temperatura en estas condiciones ha de ser relativamente baja, y se obtiene una concentración tan elevada de óxido nítrico que, según la hipótesis de Nernst, para quien la reacción es puramente térmica, sólo debería obtenerse a más de 4000°, es decir, a una temperatura muy superior a la que puede aceptarse para el arco eléctrico.

Cuando la mezcla gaseosa, que contiene el óxido nítrico, se enfría por debajo de 600° C. éste se combina con el exceso de oxígeno formándose peróxido de nitrógeno, según la reacción,

$$2NO + O_2 \rightleftarrows 2NO_2$$

que no es completa hasta que la temperatura baja a 130°. Además, como entre el óxido nítrico y el peróxido de nitrógeno existe la reacción de equilibrio

$$NO + NO_2 \rightleftarrows N_2O_3$$

y el peróxido de nitrógeno se polimeriza por debajo de 150°, transformándose en N_2O_4, puede afirmarse que la mezcla gaseosa fría está constituída por los óxidos y anhídridos NO, NO_2, N_2O_4 y N_2O_3, junto con el oxígeno y el nitrógeno que no han reaccionado.

Recordemos que estos óxidos reaccionan con el agua de la manera siguiente:

$$3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO$$
$$N_2O_4 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$$
$$N_2O_3 + H_2O = 2HNO_2$$

y que el ácido nitroso en disolución concentrada se descompone en ácido nítrico y óxido nítrico,

$$3HNO_2 = HNO_3 + H_2O + 2NO$$

Estas reacciones permiten, pues, transformar el óxido nítrico formado en los hornos en ácido nítrico, o en nitratos, si se opera en presencia de una base.

3. **Horno de Birkeland y Eyde.** — Los primeros ensayos para oxidar en escala industrial el nitrógeno atmosférico fueron hechos por Brandley y Lovejoj en las cataratas del Niágara a principios del siglo actual y por Kowalsky y Moscicki en Suiza, sin que los resultados obtenidos permitiesen una explotación en grande escala.

Todos los inventores que modernamente se han preocupado de la oxidación del nitrógeno atmosférico en el horno eléctrico han buscado una disposición que permitiese obtener un arco de gran superficie. Además, comprendieron la necesidad de enfriar lo más rápidamente posible el aire después de haber estado en contacto con dicho arco un tiempo muy corto. El primer procedimiento empleado con éxito en escala industrial fué el de los ingenieros Birkeland y Eyde, quienes en 1905 instalaron una fábrica de ácido nítrico en Notodden (Noruega). El arco eléctrico salta entre dos electrodos formados por un tubo de cobre de 1,5 cm. de diámetro, refrigerado por una corriente de agua, (fig. 67) alimentados por un generador eléctrico de corriente alterna de 5000 voltios y 50 períodos por segundo. Un campo magnético perpendicular al plano de los electrodos *B*, producido por un elelectroimán (fig. 68) actúa sobre el arco de la misma manera que lo haría sobre otro conductor

móvil atravesado por una corriente, es decir, obligándole a desplazarse perpendicularmente a las líneas de fuerza magnéticas, alargándose cada vez más, hasta que su resistencia llega a ser tan grande que se extingue y nace otro entre los extremos muy pró-

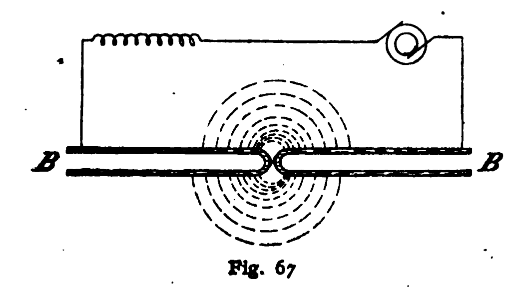


Fig. 67

ximos de los electrodos. La repetición de estos fenómenos es tan rápida que el arco aparece como una llama, que tendría la forma de un semidisco si la corriente suministrada a los electrodos fuese continua, pero que, siendo alterna, aparece como un disco entero

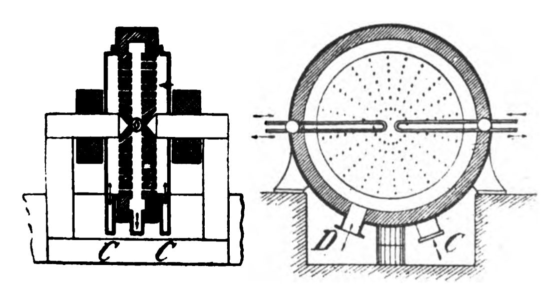


Fig. 68

porque el arco se desplaza hacia arriba o hacia abajo según el sentido de la corriente.

Los hornos eléctricos de 1600 kilowatios producen una llama de casi dos metros de diametro y de 10 cm. de espesor. Para conseguir un arco fijo se intercala en el circuito un carrete de reactancia que consume muy poca energía, pero que disminuye algo el factor de potencia. El aire entra por las aberturas *C*, pasa a través de las

paredes del horno, enfriándolas y calentándose y al salir por *D*, a una temperatura comprendida entre 600 y 700° C., contiene del 1 al 1,5 por 100 de óxido nítrico. Para aprovechar el calor que arrastra, se hace pasar por el hogar de una caldera de vapor de donde sale a 200° y va a parar a un aparato especial de refrigeración.

La obtención del ácido nítrico se lleva a cabo en unas torres de diez metros de altura constituídas por placas de granito y llenas de trozos de cuarzo. A la parte superior de la 4.ª torre se hace llegar una corriente de agua que sale por la parte inferior con el 5 por 100 de ácido nítrico, formado por las reacciones que hemos descrito antes. Esta disolución diluída pasa a la 3.ª torre, de ésta a la 2.ª y, finalmente, a la 1.ª de donde sale con el 50 por 100 de ácido nítrico. Por la 5.ª torre circula una lechada de cal, que en contacto con las últimas porciones de los vapores nitrosos se convierte en una mezcla de nitrato y de nitrito de calcio. Saturándola con el ácido nítrico de la 1.ª torre se obtiene una disolución concentrada de nitrato y vapores nitrosos que entran de nuevo en los aparatos de absorción. El ácido nítrico al 50 por 100 se concentra para ser vendido como a tal o se satura con carbonato cálcico y se evapora la disolución de nitrato de cal, formada que suele contener el 13,5 por 100 de nitrógeno y se emplea como abono. También es posible preparar nitrito de sodio exento de nitrato, haciendo actuar los vapores nitrosos, todavía calientes, sobre una disolución de sosa cáustica.

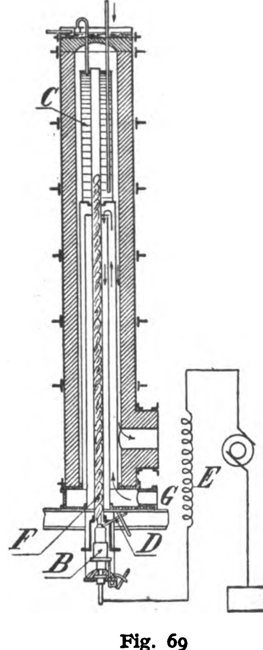


Fig. 69

4. **Horno de Schönherr.** — El horno con que trabaja la *Badische Anilin und Sodafabrik* fué inventado por el Dr. Schönherr y está basado en la estabilidad que adquiere el arco eléctrico cuando a su alrededor se produce una corriente helicoidal de aire. En estas condiciones el arco eléctrico puede alcanzar una longitud de siete metros en los hornos de 750 kilowatios, uno de los cuales está representado en la figura 69. Uno de los polos del generador está

unido a tierra y el otro comunica con el electrodo aislado *B* a través de un carrete de reactancia. Las paredes del horno están también en contacto con tierra. El aire entra por *G* siguiendo el recorrido que indican las flechas y pasa al tubo metálico central donde se halla el arco, a través de unas aberturas tangenciales situadas en *F*, que le hacen adquirir un movimiento de torbellino o helicoidal. El arco eléctrico salta, al principio, entre el electrodo *B*, enfriado por una corriente de agua, y otro electrodo auxiliar *D*, y luego es arrastrado por la corriente gaseosa a lo largo del tubo central hasta terminar en *C*, cuyas paredes están refrigeradas por agua. El tratamiento del aire cargado de óxido nítrico es bastante parecido al que hemos descrito para el procedimiento de Birkeland y Eyde.

5. Horno de H. y G. Pauling. — Este horno ha sido empleado por primera vez en Innsbruck (Tirol) por la *Salpetersäure Industrie Gesellschaft* y está fundado en el empleo de electrodos en forma de antenas parecidos a los pararrayos de las instalaciones eléctricas. El arco es soplado hacia arriba y roto a cada semiperíodo por la corriente del aire que se quiere transformar en óxido nítrico, formando una llama que, en los hornos de 400 kilowatios y 4000 voltios, alcanza la altura de un metro. Los electrodos están constituídos por tubos de hierro *A* (fig. 70) enfriados por una corriente de agua y como, para permitir el paso del aire, han de estar bastante separados, existen unos electrodos auxiliares formados por láminas de cobre cuyos extremos están muy próximos; el arco formado entre estas dos láminas es arrastrado hacia los electrodos *A*

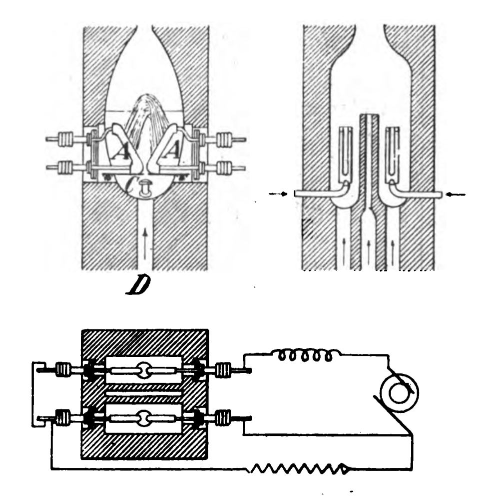


Fig. 70

por la corriente de aire que entra a presión y se rompe al terminar cada semiperíodo de la corriente que lo forma. Por *D* entra una corriente de aire frío que enfría la mezcla gaseosa cargada de óxido nítrico. Cada horno está formado por dos arcos en serie. La concentración del óxido nítrico es aproximadamente del 1,5 por 100 en volumen. El rendimiento de los hornos que acabamos de describir es de unos 500 a 600 kilogramos de ácido nítrico por kilowatio-hora.

6. Absorción del nitrógeno por el carburo de calcio. — El carburo de calcio puro no reacciona a ninguna temperatura con el nitrógeno; en cambio, el carburo comercial, que siempre está impurificado por algo de óxido, absorbe el nitrógeno transformándose en cianamida con arreglo a la reacción:

$$CaC_2 + N_2 \rightleftarrows CaCN_2 + C,$$

que a 1000° es casi completa de izquierda a derecha. La mezcla de carbón y de cianamida cálcica, generalmente impurificada por otros compuestos de nitrógeno y por el óxido cálcico, constituye un excelente abono nitrogenado.

La cianamida cálcica, como la misma cianamida, actúa unas veces como la sal de calcio de ésta $Ca = N - C \equiv N$. En otros casos funciona bajo la forma tautómera, como la sal de calcio de la diimida $C\begin{smallmatrix} \nearrow N \searrow \\ \searrow N \nearrow \end{smallmatrix}Ca$. Esta tautomería explica que por una corriente de vapor sobrecalentado, todo el nitrógeno se convierte en amoníaco según la reacción:

$$CaCN_2 + 3H_2O = CaCO_3 + 2NH_3$$

y que con los ácidos diluídos dé la sal amónica correspondiente. También puede obtenerse la dicianamida, que se forma por la reacción siguiente:

$$2CaCN_2 + 4H_2O = 2Ca(OH)_2 + (H_2N - C \equiv N)_2.$$

Por el contrario, fundiendo la cianamida cálcica comercial en presencia de un fundente, que puede ser el cloruro sódico, se obtiene el cianuro de calcio:

$$CaCN_2 + C \rightleftarrows Ca(CN)_2.$$

De todas estas reacciones la más importante es la que permite obtener el amoníaco, pero la principal aplicación de la cianamida deriva de su poder fertilizante.

El carburo de calcio pulverizado que se quiere transformar en cianamida se dispone en hornos que llevan en su eje un núcleo de carbón calentado por la corriente eléctrica. Como la reacción entre el carburo y el nitrógeno es exotérmica la energía consumida en estos hornos es insignificante.

El nitrógeno ha de estar exento de oxígeno; se prepara por el procedimiento de Linde por destilación fraccionada del aire líquido y se eliminan las últimas porciones de oxígeno haciéndole pasar por retazos de cobre al rojo.

La transformación del carburo de calcio en cianamida, patentada en 1895 por A. Franck y N. Caro, ha alcanzado en nuestros días un desarrollo notable, porque constituye el procedimiento más económico para fijar el nitrógeno atmosférico bajo una forma asimilable por los vegetales. En efecto, con la oxidación del nitrógeno en el arco eléctrico se fijan aproximadamente 12,7 gramos de este elemento por kilowatio-hora, mientras que la misma energía, aplicada a la obtención de la cianamida cálcica, puede fijar 51,6 gramos de nitrógeno atmosférico.

7. **Formación del nitruro de aluminio.** — Cuando se calienta en el horno eléctrico entre 1700 y 1900° C. una mezcla de carbón y de óxido de aluminio en una corriente de nitrógeno se forma nitruro de aluminio con arreglo a la reacción exotérmica:

$$Al_2O_3 + 3C + N_2 = 2AlN + 3CO$$

Como la primer materia se emplea la bauxita (hidróxido na. tural de aluminio) carbón y gas de generadores exento de oxígeno- El nitrato de aluminio puede ser empleado como abono porque en contacto con el agua se descompone lentamente dando amoníaco e hidróxido de aluminio, según la reacción:

$$AlN + 3H_2O = Al(OH)_3 + NH_3$$

pero es más ventajoso tratarlo a presión con una lejía de sosa cáustica para obtener también amoníaco, fácil de transformar en

sulfato amónico, si se ha de emplear como abono, y una disolución de aluminato sódico; esta última, cuando se la deja en reposo, precipita hidróxido de aluminio muy puro que puede emplearse para la fabricación de aluminio o para preparar nuevas cantidades de nitruro.

8. **Producción mundial de nitrógeno combinado.** — El consumo de nitrógeno combinado se debe principalmente a la agricultura y a la industria de los explosivos. Ésta consume de preferencia ácido nítrico o nitratos, mientras que para la primera son igualmente útiles las sales amoniacales o los cuerpos que puedan dar amoníaco cuando se añaden como abono a la tierra porque en el suelo existen siempre bacterias que transforman a éste en nitratos fácilmente asimilables por las plantas. La extracción del nitrato sódico en los yacimientos de Chile ha crecido notablemente durante estos últimos años y, al mismo tiempo, pero mucho más rápidamente, las industrias dedicadas a fijar el nitrógeno atmosférico han ido preparando una parte cada vez mayor de los compuestos de nitrógeno consumidos en el mundo. El cuadro siguiente dará una idea del desarrollo alcanzado en nuestros días por estas industrias:

COMPUESTOS	Toneladas de nitrógeno combinado. Producción anual	
	Año 1914	Año 1919
Nitrato de sodio (Chile)	386400	472700
Sulfato amónico	259000	300000
Productos del arco eléctrico	10000	13600
Productos de la cianamida cálcica	28200	327300
Amoníaco catalítico (Haber) y otros	10900	105500
Total	694500	1219100

De este cuadro se desprende que el procedimiento más próspero es el de la cianamida cálcica, lo cual deriva de que, como hemos dicho antes, este procedimiento da un rendimiento mucho mayor. Por esto en nuestros días se estudia con interés creciente la transformación del amoníaco obtenido de la cianamida en ácido

nítrico, que se puede realizar con muy buenos rendimientos y se practica ya en escala industrial en Alemania y en los Estados Unidos, mediante el oxígeno atmosférico y un catalizador que puede ser el platino o los óxidos de cerio y de torio a una temperatura comprendida entre 700 y 800° C.

El procedimiento del nitruro de aluminio parece tropezar con la dificultad de construir un horno que pueda trabajar a temperatura alta excluyendo por completo el aire.

CAPÍTULO XXXIV

ELECTRÓLISIS DE LAS SALES FUNDIDAS

1. El horno eléctrico con electrólisis. — En los capítulos anteriores hemos visto aplicaciones de la Electrotermia en las cuales la corriente eléctrica sólo se emplea para obtener temperaturas elevadas, sin que provoque reacciones específicamente electrolíticas. Todas las transformaciones que se llevan a cabo en los hornos eléctricos estudiados hasta ahora podrían realizarse con otra fuente de calor, y si se emplea la corriente eléctrica es debido a que con ella se trabaja más económicamente y con mayor comodidad. Desde hace pocos años han alcanzado mucha importancia técnica algunas reacciones provocadas por la corriente eléctrica, verdaderas electrólisis, que sólo pueden realizarse a temperaturas elevadas y, por tanto, excluyendo al agua como disolvente. Este capítulo de la Electroquímica tiene un carácter particular debido a que las sales fundidas se comportan electrolíticamente de una manera bastante distinta que las disoluciones de electrólitos y por esto dedicaremos un capítulo al estudio de las electrólisis de las sales fundidas antes de ocuparnos de las industrias que obtienen el aluminio, el sodio y otros metales muy importantes electrolizando las sales correspondientes al estado de fusión.

2. Ionización de las sales fundidas. — Hasta ahora estábamos acostumbrados a considerar los cuerpos puros como malos conductores de la corriente eléctrica; en efecto, el ácido clorhídrico anhidro, el agua, etc., presentan una resistencia muy elevada, aunque no infinita. Su pequeñísima conductividad ha permitido calcular el grado de disociación, puesto que es forzoso atribuirla

a la presencia de iones. Recordemos que así fué medida la constante de ionización del agua. Ya que ni el ácido clorhídrico ni el agua puros presentan una conductividad apreciable, en tanto que la disolución del uno en la otra conduce la corriente en alto grado, cabe suponer que los iones a que se atribuye la conductividad aparecen en el momento en que tiene lugar la disolución. Sin embargo, a esta deducción pueden oponerse serias objeciones, entre ellas la de que la conductividad depende tanto de la existencia de iones como de la movilidad de los mismos. El estudio de la constitución de los cristales, que ha sido posible gracias a las investigaciones de Laue y de Bragg sobre la reflexión e interferencia de los rayos X, ha demostrado perfectamente que los elementos discretos que forman las redes cristalinas no son las moléculas sino los mismos átomos. En un cristal de cloruro sódico los átomos de cloro y los de sodio están separados por distancias iguales, sin que puedan observarse grupos formados por un átomo de cloro y otro de sodio separados de los demás por distancias superiores a las que existen entre ellos mismos. Realmente, en la red que forma los cristales pueden considerarse planos que sólo contienen átomos de cloro o de sodio. Esta independencia entre los componentes de un compuesto en los cristales recuerda tanto a la de los iones en las disoluciones acuosas que no puede sorprender la conclusión a que se ha llegado por otros caminos de que los cristales están formados por átomos provistos de cargas eléctricas, es decir, por verdaderos iones. Por lo tanto, los cristales, aun siendo cuerpos puros, que de ningún modo pueden compararse con las disoluciones, deben poseer cierta conductividad, como, en efecto, se ha demostrado experimentalmente. La conductividad de los cuerpos sólidos presenta algunas particularidades, entre ellas, la de que varíe con el tiempo que se prolongue la electrólisis. Este hecho tiene una explicación sencilla; si se hace pasar una corriente eléctrica por sulfuro de plata sólido se deposita plata en el polo negativo y azufre en el positivo; éste cuerpo, que es muy mal conductor, puede producir una polarización con aumento de la resistencia, pero bien pronto la plata depositada en el cátodo va extendiéndose por todo el cristal, formando filamentos que no tardan a llegar al ánodo; desde este momento entre los dos electrodos existe un corto circuito formado por los filamentos de plata y la conductividad alcanza valores mucho más elevados que al principio.

La conductividad de las sales sólidas está afectada notablemente

por la presión; así, la del cloruro argéntico a 4000 atmósferas es 200 veces mayor que a la presión ordinaria, lo cual debe estar en relación con el aumento de plasticidad y de otras propiedades que se ha observado a presiones elevadas. También debemos añadir que en las sales sensibles a la acción de la luz, la conductividad sufre variaciones con la iluminación.

El hecho más notable en la conductividad de cuerpos sólidos consiste en que ésta varía bruscamente al llegar a una temperatura próxima a la de fusión. La conductividad crece siempre al aumentar la temperatura, pero cuando ésta alcanza cierto valor, muchas veces bastante antes de la fusión, la curva que representa a aquélla en función de ésta experimenta una brusca variación; en cambio, frecuentemente, al pasar por el punto de fusión no se observa una variación distinta de la que presenta a su alrededor. Un ejemplo notable de ello está en la mezcla de óxidos que constituye el filamento de la lámpara de Nernst, que, a baja temperatura, son malos conductores; pero que calentándolos conducen la corriente eléctrica sin dificultad, sin llegar ni aproximadamente a la temperatura de fusión. Según Billiter, este fenómeno está en relación con el aumento de la constante dieléctrica que, para temperaturas análogas, se ha demostrado en algunos cuerpos. El aumento de la conductividad representaría un aumento de la ionización, que, como sabemos, para las disoluciones, depende de la constante dieléctrica del disolvente y crece con ella.

La conductividad de las sales en el estado de fusión es, generalmente, mucho mayor que cuando están disueltas en el agua. Así, por ejemplo, la mayor conductividad de una disolución de cloruro sódico corresponde a la concentración del 25 por 100 y es de 0,2135, mientras que la del mismo cuerpo fundido a 750° es de 3,4 ohmios recíprocos.

Los conocimientos que tenemos sobre el grado de ionización de los cuerpos fundidos son muy escasos e inciertos. Realmente, los numerosos trabajos experimentales que se han hecho sobre esta cuestión son tan contradictorios que es imposible descubrir en ellos una ley general. No existe procedimiento alguno incuestionable que permita determinar el grado de disociación eletrolítica de estos electrólitos. El mejor de los propuestos es, quizás, el de Richards y Gordon quienes determinaron la f. e. m. de una pila formada por dos mezclas de los nitratos potásico y argéntico con electrodos de plata, de cuyas medidas puede evaluarse la concen-

tración de los iones, siempre que admitamos como válidas para este caso las fórmulas de Nernst. Sin embargo, hay que tener presente que una mezcla de nitratos argéntico y potásico fundidos no puede compararse con una disolución del primero en el agua, pues, así como ésta, prácticamente, no se halla disociada, el nitrato de potasio puro presenta ya una conductividad muy elevada y, por tanto, puede afirmarse que está ionizado. En la mezcla debe existir, pues, un equilibrio entre los iones de ambos cuerpos y el grado de disociación de uno ha de influir en el otro. Las leyes explicadas para la variación de la disociación electrolítica en las disoluciones acuosas no puede encontrarse con la misma sencillez en los electrólitos fundidos. Algo análogo pasa con las f. e. m. de los electrodos sumergidos en las sales fundidas, puesto que, si cualitativamente los fenómenos son análogos. a los explicados para las disoluciones acuosas, cuantitativamente es imposible, en la mayoría de los casos, aplicar las ecuaciones que para éstas se conocen, ya que no tenemos la menor idea de su grado de ionización. Lo mismo podríamos decir para las tensiones de descomposición y las de polarización. En general, las tensiones de los metales en los electrólitos fundidos están en el mismo orden que en las disoluciones acuosas, habiendo, sin embargo, excepciones bien estudiadas. En las mezclas de diferentes metales el orden en que precipitan no está tan bien determinado, pues, frecuentemente, es distinto del que sería en las disoluciones acuosas.

Se han hecho algunas determinaciones de índices de transporte en las mezclas de sales fundidas y en muchos casos se ha llegado a demostrar que los metales son transportados hacia el ánodo, lo cual sólo puede explicarse admitiendo la formación de iones complejos, parecidos a los que, por ejemplo, ocasionan el mismo fenómeno en las disoluciones cianuradas de la plata.

3. La ley de Faraday en los electrólitos fundidos. — Sumamente interesante para la práctica de ciertas electrólisis es la aplicación de la ley de Faraday a los electrólitos fundidos. Si llamamos rendimiento de la electrólisis a la relación entre la cantidad de metal depositado en el cátodo y la que debería depositarse con arreglo a la ley de Faraday, nos encontraremos con que ésta se cumple en muy contados casos, obteniéndose, en general, rendimientos muy pequeños. Desde luego, las diferencias observadas no significan que la electrólisis en las sales fundidas tenga lugar por un

mecanismo fundamentalmente distinto del que hemos explicado para las disoluciones acuosas; su causa debe buscarse en los fenómenos secundarios, de entre los cuales, el más importante consiste en la formación de la llamada *niebla metálica*.

Cuando a una sal fundida se le añade una porción del metal correspondiente, por ejemplo, cinc en el cloruro cíncico, aparece muy pronto encima del metal una nube oscura que va extendiéndose por toda la masa en fusión hasta hacerla completamente opaca; el metal se dispersa en la sal fundida en forma de pequeñísimas partículas constituyendo una niebla metálica, seguramente en estado coloidal. La cantidad de metal disuelto es muy pequeña si se evita el contacto del aire, pues generalmente, su concentración en la sal no pasa de 0,1 por 100. Esto constituye una prueba de que no se halla formando un compuesto, ya que en este caso su concentración podría ser mucho mayor, porque las sales fundidas son, en general, miscibles, y además, está en concordancia con la teoría de su constitución coloidal, porque sólo los coloides pueden colorear intensamente una disolución con tan pequeñas concentraciones. Si no se excluye la presencia del oxígeno, la niebla metálica se oxida a medida que se forma y puede ocasionar la disolución de grandes cantidades de metal, que luego se hallan en la masa fundida bajo la forma de óxido o de sal básica.

La aparición de la niebla metálica puede atribuirse a una disolución directa del metal bajo la forma de coloide parecida a la de la cola en el agua caliente o a la formación de sales correspondientes a una valencia inferior del mismo; en el caso del cinc puede admitirse que se forma un subcloruro inestable cuya descomposición posterior deja el metal en libertad finamente dividido.

La niebla metálica se forma a expensas del metal depositado en el cátodo durante la electrólisis y ocasiona una disminución del rendimiento de la misma. Las pérdidas ocasionadas por la niebla pueden ser muy grandes, porque las partículas metálicas al acercarse al ánodo son oxidadas por los cuerpos que se desprenden en él y su desaparición da lugar a la formación de nuevas cantidades. A causa de la niebla metálica, el rendimiento de la electrólisis depende de muchas variables que no intervienen, o que influyen en un sentido totalmente distinto, en las disoluciones acuosas. Por ejemplo, la distancia entre los dos electrodos, para obtener un buen rendimiento, debe ser algo grande con el objeto de dificultar la llegada al mismo de la niebla. La velocidad con que ésta se forma

no está afectada por la densidad de corriente en el cátodo y, por tanto, la fracción de metal perdido será tanto menor cuanto más rápidamente se deposite. Esta influencia es tan considerable, que, en algunos casos, determina la posibilidad de obtener un metal por electrólisis de una sal fundida. El cloruro de plomo electrolizado en determinadas condiciones, permite depositar el metal con el rendimiento del 95,3 por 100 con la intensidad de dos amperios. Si ésta baja a 0,1 amperio el rendimiento disminuye hasta el 72,8 por 100 y con 0,01 amperios el depósito de plomo es casi inapreciable, pues corresponde al 0,1 por 100.

La niebla metálica se forma tanto más rápidamente cuanto más elevada es la temperatura del electrólito; de aquí la influencia que ésta ejerce en el rendimiento y la necesidad de operar a la temperatura más baja posible, para lo cual se recurre frecuentemente a la electrólisis de mezclas, cuyo punto de fusión sea inferior a la de la sal pura.

Se ha observado que, aun operando a la misma temperatura, la adición de ciertos cuerpos favorece el rendimiento. Así, por ejemplo, electrolizando cloruro de cadmio puro no se consigue precipitar el metal, en tanto que la adición del 55 por 100 de cloruro potásico permite obtener el cadmio con un rendimiento del 74 por 100. Por el contrario, en otros casos bastan cantidades insignificantes de una impureza para que el rendimiento disminuya considerablemente. Como ejemplo se puede citar la electrólisis del cloruro de plomo a 600 grados, que tiene lugar con el rendimiento del 96,3 por 100 y baja hasta el 19,8 por 100 cuando se adiciona al electrólito el 3,2 por 100 de cloruro férrico.

CAPÍTULO XXXV

OBTENCIÓN DE LOS METALES ALCALINOS

1. Obtención del sodio. — En 1808 Humphry Davy descubrió los metales alcalinos electrolizando los hidróxidos fundidos. La importancia de estos metales, especialmente del sodio, creció cuando se obtuvo el aluminio por la reacción:

$$3Na + AlCl_3 = 3NaCl + Al,$$

que dió lugar a numerosas investigaciones encaminadas a perfeccionar los procedimientos de obtención del sodio fundados en la destilación del carbonato sódico o de la sosa cáustica en presencia de carbón, hierro o carburo de este metal. A pesar de todos los esfuerzos realizados, en la actualidad el sodio se prepara exclusivamente por el procedimiento de Davy, perfeccionado por Castner o por electrólisis del cloruro sódico fundido.

Las aplicaciones del sodio metálico han crecido rápidamente a medida que ha podido ser obtenido a precios más bajos. Actualmente, la mayor parte del sodio producido se emplea en la preparación del peróxido de este metal calentándolo en una corriente de aire. Otra parte considerable se dedica a la obtención del cianuro haciéndole reaccionar con el amoníaco a 300 — 400°, con el cual forma la sodamina:

$$2Na + 2NH_3 = 2NaNH_2 + H_2$$

y ésta, tratada con carbón de madera a una temperatura elevada, se transforma en cianuro sódico:

$$NaNH_2 + C = NaCN + H_2$$

Recientemente se ha propuesto su empleo en la desecación de los aceites para transformadores eléctricos y para formar una aleación de plomo con el 1,3 por 100 de sodio, más dura que el plomo puro, que puede utilizarse como metal antifricción.

El sodio a igualdad de peso ofrece una resistencia tres veces menor que el cobre, por lo cual, en algunos casos, puede ser útil su empleo como conductor eléctrico, especialmente destinado a corrientes de alto amperaje, encerrándolo en tubos de hierro o de acero.

Antes de la guerra un kilogramo de sodio obtenido electrolíticamente costaba unas 2'15 pesetas.

Se han propuesto las electrólisis del carbonato, del nitrato y de diferentes mezclas de sales de sodio fundidas, pero hoy los únicos electrólitos empleados son el hidróxido y el cloruro. El carbonato de sodio funde a una temperatura demasiado elevada y el nitrato es reducido enérgicamente en el cátodo, por lo cual, sólo puede emplearse como anólito y hasta hoy no se ha encontrado un diafragma capaz de resisitir su acción corrosiva a la temperatura a que debe realizarse la electrólisis.

2. Electrólisis de la sosa cáustica fundida. — Como ya hemos dicho, la obtención industrial del sodio por electrólisis del hidróxido sódico fundido se debe a Castner que encontró las condiciones más favorables e ideó un aparato electrolítico muy eficaz.

Durante la electrólisis se deposita sodio en el cátodo y los iones HO' son descargados en el ánodo; análogamente a lo que pasa en las disoluciones acuosas, el grupo OH, inestable, se transforma en agua y oxígeno:

$$2OH = H_2O + O$$

El agua formada queda disuelta en el electrólito, a pesar de que su temperatura es de unos 315° C., e introduce en él los iones $H^{\cdot}$ que poco tiempo después de empezada la electrólisis son descargados en el cátodo al mismo tiempo que los $Na^{\cdot}$. A partir de este momento la cantidad máxima de sodio que puede depositarse es la mitad de la calculada por la ley de Faraday, puesto que, por cada dos átomos de sodio separados en el cátodo se forma una molécula de agua y ésta reacciona posteriormente con aquél.

El sodio es, además, muy soluble en la sosa cáustica fundida, especialmente cuando se opera a temperaturas mucho más ele-

vadas que el punto de fusión del electrólito. Se ha discutido mucho la forma en que el sodio es disuelto, especialmente sobre si se trata de una niebla metálica o de la formación de subóxido. En todo caso el sodio metálico disuelto reacciona con el agua fuera del cátodo produciendo un desprendimiento de hidrógeno que, al mezclarse con el oxígeno formado en el ánodo, ocasiona frecuentemente enérgicas explosiones. De aquí la necesidad de operar a la temperatura más baja posible. Se acepta como un límite superior 330°, pero en la práctica se procura mantener la temperatura de 315°.

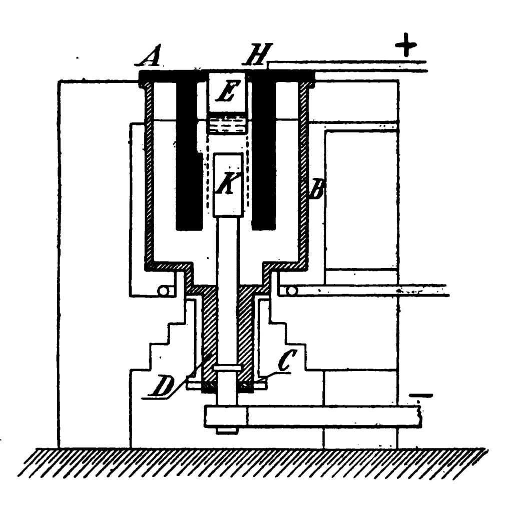


Fig. 71

En la figura 71 está representado el aparato de Castner. Consiste en una caja de fundición *B*, con un cátodo *K*, de hierro, aislado de la caja por una placa *C* y mantenido en su lugar por la sosa cáustica *D* solidificada, que constituye un cierre perfecto. El ánodo *A* está formado por un tubo de níquel, acero al níquel o hierro, de paredes gruesas y abierto por ambos extremos. El sodio, cuyo peso específico es menor que el de la sosa cáustica fundida, se reune en el cilindro de hierro *E* aislado del ánodo en *H*. Para evitar que el metal depositado en el cátodo pueda llegar al ánodo, los electrodos se hallan separados por un cilindro de tela metálica que constituye la prolongación del recipiente *E*.

El rendimiento máximo que se alcanza con este aparato es del 45 por 100 y disminuye considerablemente si la temperatura traspasa los límites de que antes hemos hablado. El calor necesario para mantener la sosa en el estado de fusión es producido por la misma corriente, si bien, el aparato está dispuesto para ser calentado exteriormente en caso necesario. Con 4,5 a 5 voltios se obtiene una densidad anódica de corriente de 150 amperios por dcm^2; en el cátodo es todavía algo mayor, aproximadamente de 200 amperios. Cada aparato electrolítico contiene unos 110 kilogramos de sosa cáustica y empleando 1250 amperios produce diariamente 10 kilogramos de sodio.

Una modificación algo ventajosa del aparato de Castner es la de H. Becker que se emplea en algunas fábricas francesas. Por la disposición general del aparato y de los electrodos, el procedimiento no difiere sensiblemente del anterior; pero, para recoger el sodio, se ha dispuesto encima del cátodo un embudo de paredes enfriadas interiormente por una corriente de agua, unido pori nter medio de una resistencia con el cátodo de manera que una parte de la corriente catódica pasa por él. El sodio se reune en el cuello de este embudo o campana y sale fuera del aparato por un tubo lateral. Esta disposición evita, en part,e la redisolución del sodio porque éste actúa siempre de cátodo y, además, facilita mucho la separación del sodio del aparato. Cada cuba electrolítica puede producir 40 kilogramos de sodio por día.

Rathenau y Suter han ideado un aparato completamente distinto de los anteriores. Consiste en una caja de fundición de poca altura que contiene la sosa cáustica, mantenida a una temperatura muy próxima a la de su punto de fusión mediante la calefacción extrena. En cada cuba electrolítica hay una serie de cátodos y ánodos dispuestos alternativamente. Estos consisten en una lámina de hierro rodeada de una tela metálica aislada que actua de diafragma. Los cátodos de una forma análoga, están dispuestos de tal modo que sólo tocan la superficie de la masa en fusión y el sodio depositado se reune en ella y presenta al electrólito una área de ataque muy pequeña, lo que evita la redisolución del depósito y, por tanto, favorece el rendimiento.

La *Osterreichische Verein für chemische und metallurgische Produktion* de Aussig trabaja con un aparato que constituye una simplificación del anterior (véase el esquema de la figura 72). Anodo y cátodo, formados por dos anillos de hierro concéntricos,

están dispuestos en la superficie del electrólito. El cátodo, situado en el interior, se halla separado del ánodo por un tubo en forma de anillo por el cual circula una corriente de agua fría que solidifica la sosa cáustica que le rodea y la transforma en una pared que actúa de diafragma. Por lo tanto, el agua formada en el ánodo que, por estar en la superficie del electrólito se evapora rápidamente, se encuentra, además, separada del cátodo por un diafragma que dificulta su reacción con el sodio depositado en este electrodo.

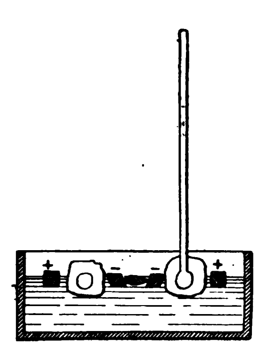


Fig. 72

3. Electrólisis del cloruro sódico fundido. — Si se compara el precio del cloruro sódico con el del hidróxido correspondiente parecerá que la obtención del sodio a partir de la sal común ha de ser más económica que por el procedimiento de Castner. Además, como en el ánodo no se forma agua, el rendimiento ha de ser mejor, sin contar que el cloro obtenido en el electrodo positivo constituye un producto de valor no despreciable. El gran número de aparatos ensayados sin resultados favorables, de entre los cuales se pueden citar los de Grabau, Fischer, Borchers, etc. indican cuán grandes deben ser las dificultades que ofrece la electrólisis de la sal común fundida. En efecto, es preciso evitar que el cloro pueda llegar a ponerse en contacto con el sodio, lo cual obliga a separar los compartimientos anódico y catódico por una pared capaz de resistir la acción de ambos cuerpos a la temperatura elevada de la fusión del cloruro sódico, unos 800° C. Sólo una pared formada por cloruro sódico sólido cumple esta condición y Grabau trató de obtenerla empleando una campana de porcelana enfriada interiormente por una corriente de agua. Los resultados obtenidos fueron poco satisfactorios y el procedimiento tuvo que abandonarse muy pronto. La temperatura a que funde la sal es tan elevada que las pérdidas de rendimiento ocasionadas por la redisolución del sodio son también muy grandes; además se pierde mucho calor por radiación. Otra dificultad que ha sido preciso vencer es la de encontrar un material apropiado para construir la cuba electrolítica.

La *Sodium Process Company* trabaja actualmente con el aparato

representado en la figura 73. El ánodo *A* está constituído por placas de grafito y el cátodo K, es un tubo de hierro introducido por la parte inferior de la cuba. El sodio se reune en *E* y cae por el interior del cátodo en un vaso *F* donde se recoge. Anodo y cátodo están separados por una pared de sal sólida, que se mantiene en este estado mediante un anillo por el interior del cual circula una corriente de agua fría. El electrólito consiste en una mezcla de cloruro y de fluoruro de sodio con fluoruro de calcio, cuyo punto de fusión es bastante inferior al de la sal común.

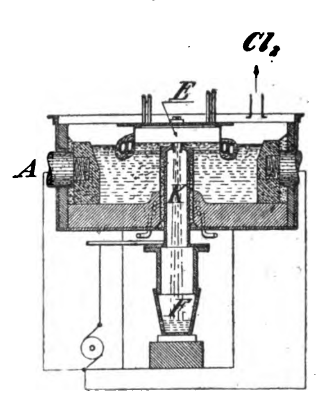


Fig. 73

La *Elektrizitätswerke, Lonza,* en Basilea, emplea un aparato que por su sencillez merece ser descrito (fig. 74). La cuba *C* está constituída por ladrillos refractarios protegidos por una capa de cloruro sódico solidificado sobre las paredes interiores. El ánodo, de carbón, atraviesa una de estas paredes y termina debajo de una campana constituída por un material refractario y aislante *D*, donde se reune el cloro que sale por el tubo *H*. El cátodo K está formado por una campana que recoge el sodio y lo vierte fuera del aparato mediante el tubo *B*. Una pieza *H* de material refractario (carbón de retorta, circón, carborundo, etc.), separa los electrodos y se mantiene en su lugar merced a la sal que le rodea y que permanece en estado sólido porque la calefacción del electrólito se produce por la misma corriente y ésta pasa bastante lejos de *H*. Esta pieza puede ser reemplazada con facilidad cada vez que la acción del sodio disuelto en el electrólito la inutiliza. Con una cuba que consume 1000 amperios se obtienen diariamente cuarenta y tres kilogramos de sodio, lo cual corresponde a un rendimiento del 84 por 100.

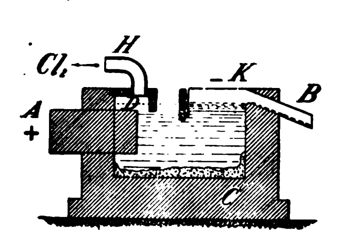


Fig. 74

El problema de la electrólisis del cloruro sódico fundido se ha

intentado resolver por otros procedimientos, de entre los cuales merecen citarse el de Acker y el de Ashcroft. Acker electroliza el cloruro sódico empleando ánodos de grafito en un recipiente de hierro protegido por un revestimiento interior de material refractario. El cátodo está formado por plomo metálico, que se mantiene fundido en el fondo del aparato electrolítico; el sodio depositado en su superficie forma una aleación que es arrastrada a un compartimiento anexo donde se inyecta una corriente de vapor de agua; ésta reacciona con el sodio dando una lejía de sosa cáustica tan concentrada que puede venderse sin necesidad de una posterior concentración, mientras el plomo libre de sodio penetra nuevamente en la cuba electrolítica. El procedimiento, cuya analogía con el que hemos descrito en la electrólisis de las disoluciones acuosas de los cloruros alcalinos mediante el empleo de un cátodo de mercurio, es muy grande, presenta sobre él la ventaja de que el cloruro sódico fundido conduce la corriente eléctrica mucho mejor que las disoluciones del mismo y, por tanto, permite emplear densidades mucho mayores, o lo que es lo mismo, con aparatos más pequeños se pueden obtener cantidades iguales de cloro y de sosa cáustica que con la electrólisis de disoluciones acuosas. Sin embargo, hay que tener en cuenta que para mantener fundido el cloruro sódico se necesita emplear una cantidad de energía considerable y que el aparato se inutiliza rápidamente por la acción corrosiva del electrólito a su elevada temperatura de fusión. El procedimiento tuvo que abandonarse muy pronto y hoy el cloro y la sosa cáustica se obtienen exclusivamente en disoluciones acuosas del cloruro de sodio.

Ashcroft ha propuesto un nuevo procedimiento para obtener el cloro y el sodio metálico por electrólisis del cloruro fundido. Su aparato, que hasta ahora no ha sido ensayado en escala comercial, consta de dos cubas electrolíticas unidas por el plomo metálico que actúa de electrodo bipolar del mismo modo que en los aparatos de Castner y de Kellner descritos en la electrólisis del cloruro sódico disuelto. En el compartimiento anódico se halla el cloruro de sodio fundido y un electrodo de grafito unido al polo positivo del generador. La corriente pasa del ánodo al plomo fundido que se halla en el fondo del aparato y que actúa de cátodo. El mismo plomo sirve de ánodo en el otro recipiente lleno de sosa cáustica también fundida, donde existe el verdadero cátodo formado por una pieza de hierro. El conductor que lleva la corriente al ánodo está arrollado

alrededor del recipiente anódico y crea en él un campo magnético que ocasiona la rotación del electrólito y del plomo fundido; esta rotación es suficiente para hacer circular continuamente al plomo del recipiente anódico hacia el catódico y vice-versa, con lo cual el sodio depositado sobre el plomo en el recipiente en que éste actúa de cátodo, se disuelve en el compartimiento catódico, provisto de sosa cáustica fundida, y precipita finalmente en el cátodo donde se recoge. Esta disposición, quizá demasiado complicada para que resulte práctica, tiene por objeto evitar la formación de agua en la electrólisis de la sosa cáustica o la reacción del cloro con el sodio en la del cloruro sódico. Las reacciones que tienen lugar son las siguientes: en el compartimiento anódico la electrólisis del cloruro sódico fundido produce cloro en el ánodo y sodio en el cátodo de plomo. La aleación de estos dos cuerpos es transportada al compartimiento catódico donde, al actuar como ánodo, pasa el sodio a la sosa cáustica fundida y ésta lo deja en libertad en el cátodo, de suerte que su composición y cantidad permanece invariable; solamente se consume el cloruro sódico del compartimiento anódico que debe reponerse a medida que avanza su descomposición.

4. **Potasio.** — La electrólisis de los compuestos de potasio ofrece grande analogía con lo que hemos explicado para el sodio, de suerte que los mismos aparatos y los mismos procedimientos pueden ser aplicados para obtener ambos elementos. La importancia del potasio metálico es muy inferior a la del sodio y, por tanto, sólo se fabrica en pequeña escala.

5. **Litio, cesio y rubidio.** — Bunsen y Matthiessen obtuvieron el litio electrolizando el cloruro fundido. Como ánodo emplearon carbón de retorta y como cátodo un alambre delgado de hierro, a fin de obtener una densidad de corriente catódica muy elevada que, como sabemos, aumenta el rendimiento en otros muchos casos. Es conveniente separar los electrodos por una campana de porcelana y mantener la superficie del electrólito a una temperatura inferior a la de fusión para que la sal sólida impida que se oxide el metal separado. Ruff y Johannsen emplean ventajosamente como electrólito una mezcla de bromuro de litio con el 10 por 100 de cloruro que funde a una temperatura muy baja y evita en gran parte la formación de la niebla metálica. Esta mezcla, fundida en un recipiente de cobre mediante el arco eléctrico, se electroliza

con un ánodo de carbón de retorta y un cátodo de alambre de hierro. El litio se obtiene con un rendimiento del 80 por 100. Kahlemberg ha obtenido este metal en buenas condiciones electrolizando una disolución del cloruro de litio en piridina anhidra.

El cesio no puede ser obtenido por electrólisis de su cloruro; en cambio, se consigue fácilmente con una mezcla de una molécula de cianuro de bario con cuatro de cianuro de cesio, que funde a baja temperatura. Como cátodo se emplea un alambre de hierro y como ánodo una lámina de aluminio.

El rubidio puede prepararse por electrólisis del cloruro fundido.

Ejercicios prácticos. Obtención del sodio metálico. — Se monta un amperímetro hasta diez amperios en serie con una resistencia graduable de unos doce ohmios, si se emplea la corriente industrial de 120 voltios, y que pueda resistir hasta diez amperios. Como electrodos se emplearán dos alambres de hierro de 1 a 1,5 mm. de diámetro que se montan sobre dos soportes aislados y fácilmente manejables. Sobre una lámina de palastro se coloca una placa seca de sosa cáustica de unos 10 × 15 × 1,5 cm. y se apoyan sobre ella los dos electrodos a una distancia de 1/2 cm. Si el hidróxido sódico está muy seco y la corriente que marca el amperímetro es muy pequeña, se pueden acercar los electrodos sin peligro de que un corto circuito deteriore el amperímetro porque la resistencia intercalada impide el paso de una intensidad superior a diez amperios cuando la corriente que se emplea no tiene un voltaje superior al indicado de 120 voltios. En todo caso debe procurarse obtener una intensidad no inferior a tres amperios, humedeciendo la superficie de la placa de sosa si fuese absolutamente necesario. El calor desprendido por el paso de la corriente funde muy pronto al hidróxido sódico y la intensidad se mantiene muy bien entre 4 y 5 amperios a través de la cavidad que contiene el electrólito en estado de fusión. A medida que la sosa funde se alejan los electrodos todo lo posible, disminuyendo la resistencia del reóstato intercalado, si fuese necesario. Se continúa la electrólisis durante media hora y después, con una cuchara que se construye fácilmente con un trozo de hoja de lata, se recoge toda la sosa que rodea al cátodo, en la cual se pueden observar pequeños glóbulos de sodio, y se coloca en un frasco de Erlenmeyer provisto de petróleo. La separación del sodio de la sosa cáustica es demasiado difícil, por lo cual, para determinar el rendimiento de la operación, se hace reaccionar la mezcla con agua y se mide el volumen del hidrógeno

desprendido. Esta operación se hace sencillamente cerrando el frasco de Erlenmeyer con un tapón provisto de un tubo de los llamados de bromo y de otro abductor que termina debajo de una probeta invertida en el agua y completamente llena de ésta. Por el tubo de bromo se vierten en el matraz unos 30 cc. de agua y se agita hasta que cese por completo el desprendimiento de hidrógeno. Este gas se recoge en la probeta invertida y de su volumen puede deducirse la cantidad de sodio. Si durante la electrólisis se ha anotado la intensidad del voltaje y el tiempo, puede calcularse fácilmente el sodio obtenido por kilowatio-hora. Bastará recordar que cada 22,4 litros de hidrógeno corresponden a 2 × 23 gramos de sodio, según puede deducirse de la ecuación:

$$2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2$$

También puede calcularse el rendimiento de la electrólisis en culombios teniendo en cuenta la ley de Faraday.

Preparación electrolítica del litio. — En un crisol de porcelana de unos 400 cc. de capacidad, se funde una mezcla en partes iguales de cloruro de litio y de potasio y en la masa fundida se introduce un electrodo de carbón (un carbón de arco de un centímetro de diámetro) que servirá de ánodo. El cátodo consiste en un alambre de hierro de 2,5 a 3 mm. de diámetro colocado dentro de un tubo de vidrio abierto por los dos extremos de 2 cm. de diámetro y de 10 cm. de longitud. El alambre de hierro se sujeta en el centro de este tubo mediante un tapón formado por una tira de cartón delgado de amianto arrollada alrededor de dicho alambre hasta obtener el diámetro interior del tubo en el cual se ajusta. Se tiene así el cátodo dentro de una campana y se procura que por la parte inferior sobresalga unos 3 mm. El conjunto se sumerge un centímetro dentro del electrólito. Esta cuba electrolítica se monta en serie con un amperímetro y una resistencia regulable. Con 8 a 10 voltios se consigue fácilmente una intensidad de unos ocho amperios, que se procura mantener constante durante media hora. Si en el ánodo se formase un arco acompañado de una disminución considerable de la intensidad de la corriente, se corta el circuito y se vuelve a empezar la electrólisis al cabo de un momento. Durante la operación se calienta moderadamente el crisol con un mechero Bunsen para mantener líquido el electrólito. No hace falta una llama muy grande, porque con la intensidad empleada el calor

desprendido por el paso de la corriente eléctrica es ya muy considerable y, además, por las razones ya conocidas, debe procurarse operar a la temperatura más baja posible. Al final de la operación se coloca una cuchara de hierro debajo de la campana que contiene el cátodo y se levanta éste. El litio, recogido en la cuchara, junto con una porción del electrólito fundido, se guarda en un frasco lleno de petróleo. Cuando esté frío se saca del petróleo y cuidadosamente se separan los glóbulos de litio, se pesan y se calcula el rendimiento. El litio así obtenido contiene algo de potasio, lo que puede comprobarse determinando su densidad en un picnómetro con petróleo: se hallará superior a 0,534, que es la densidad del litio puro.

CAPÍTULO XXXVI

MAGNESIO Y CALCIO

1. Magnesio. — El magnesio fué obtenido por Bunsen en el año 1852 electrolizando el cloruro fundido. Después de los alcalinos y los alcalinotérreos, es el metal más ligero; su densidad está comprendida entre 1,72 y 1,74. Es susceptible de brillante pulimento y se puede estirar en hilos y cintas muy delgadas. Su resistencia a los agentes atmosféricos no es muy grande; pero la ligereza y las excelentes propiedades mecánicas de sus aleaciones, han hecho del magnesio un metal indispensable para las construcciones aeronáuticas. El magnalio es una aleación de aluminio con el 5 hasta el 30 por 100 de magnesio que se puede fundir en moldes y posee una maleabilidad muy superior a la del aluminio; su densidad varía entre 2 y 2,5. Las aleaciones con más del 80 por 100 de magnesio, aluminio y pequeñas cantidades de cinc o cobre poseen una densidad muy pequeña que varía alrededor de 1,75 y se encuentra en el comercio con el nombre de *metal ligero Elektrón*; posee una tenacidad grande y es maleable. Otro metal ligero, de densidad 1,8, se obtiene aleando el 96 por 100 de magnesio con el 4 por 100 de cinc. El magnesio se emplea también en pirotecnia y especialmente en fotografía para obtener una luz muy rica en radiaciones fotoquímicas.

Puede obtenerse por electrólisis de una disolución acuosa concentrada de sulfato de magnesio y de amonio, pero industrialmente sólo son empleadas las sales fundidas. Los aparatos y procedimientos utilizados para la obtención del magnesio no están patentados y se mantienen en secreto. Por tanto, para evitar la descripción de aparatos en desuso, nos tendremos que limitar a exponer los hechos fundamentales en la electrólisis de las sales de magnesio fundidas.

El cloruro de magnesio cristaliza con seis moléculas de agua y si se le calienta a 180° pierde cuatro de ellas. Para separar las otras dos es preciso calentar a una temperatura más elevada, con lo cual el agua reacciona con el cloruro magnésico y lo transforma en óxido:

$$MgCl_2 + H_2O = MgO + 2ClH$$

Por esta razón es difícil obtener el cloruro de magnesio puro y anhidro. Puede conseguirse mezclando la sal hidratada con cloruro amónico y calentando a una temperatura elevada. Este cuerpo, cuando el agua retenida por el cloruro magnésico empieza a convertirlo en óxido, se descompone en amoníaco y ácido clorhídrico y éste transforma el óxido de magnesio en cloruro, con lo cual, después de volatilizado completamente el cloruro amónico, se obtiene la sal de magnesio pura y deshidratada.

El electrólito más corriente es la carnalita, cuyo punto de fusión es bastante inferior al del cloruro magnésico y que, además, puede deshidratarse con mucha mayor facilidad. La adición de fluoruro de calcio o de bario facilita la reunión de los pequeños glóbulos de magnesio que se separan durante la electrólisis; esta dificultad ha sido una de las mayores con que se ha tenido que luchar. Cuando en el electrólito hay agua o sulfato de magnesio, el magnesio reacciona con estos cuerpos y queda envuelto en una capa de óxido que impide la reunión en una masa compacta. Efectivamente el magnesio no sólo reacciona con el agua, dando hidrógeno y óxido magnésico, sino que también lo hace con el sulfato según indica la ecuación siguiente:

$$Mg + MgSO_4 = 2MgO + SO_2$$

Otra impureza que debe evitarse es el hierro, que precipita en el cátodo en forma esponjosa y al desprenderse vuelve a ser oxidado en el ánodo, de suerte que puede ocasionar una pérdida de rendimiento muy considerable.

La carnalita que se emplea para la electrólisis se purifica y deshidrata fundiéndola en un crisol de grafito y añadiéndole serrín de madera con objeto de reducir el sulfato de magnesio:

$$MgSO_4 + C = MgO + SO_2 + CO$$

Se deja clarificar, se separa la espuma negra formada principalmente por carbón y la parte clara se vierte en una caja de hoja de lata que pueda cerrarse herméticamente para guardarla hasta

el momento de la electrólisis. Esta puede verificarse en un crisol de grafito, que se emplea al mismo tiempo como cátodo, con un electrodo positivo de carbón dispuesto en un cilindro refractario abierto por el extremo inferior. La forma y disposición de los aparatos empleados en la industria, como hemos dicho, son desconocidos. Para mantener constante la composición del electrólito, se le añade cloruro magnésico que se dishidrata fundiéndolo en presencia de cloruro amónico.

En este electrólito el magnesio se acumula en el fondo del aparato. Se han propuesto diferentes mezclas cuya densidad es superior a la del magnesio fundido con objeto de poder recoger a éste en la superficie de una manera análoga al sodio. Una de ellas está constituída por cinco partes de cloruro de magnesio, cinco partes de cloruro potásico y 3,5 partes de cloruro bárico.

Más ventajoso parece el empleo de una mezcla de fluoruros (el fluoruro de magnesio funde a una temperatura demasiado alta) en la cual se disuelve el óxido de magnesio. En el ánodo se obtiene oxígeno u óxido de carbono, si es de carbón, y aquel óxido, más fácil de deshidratar que el cloruro, constituye la única primera materia para la obtención del magnesio. La magnesia calcinada se adiciona por pequeñas porciones a medida que es descompuesta por la corriente eléctrica. Weber recomienda un electrólito formado por una molécula-gramo de fluoruro de bario, otra de fluoruro de magnesio y dos del óxido de este último metal. Otros autores prefieren electrolizar diferentes mezclas de fluoruros de magnesio, de litio, de calcio, de aluminio, etc.

El magnesio obtenido electrolíticamente suele contener cloruros; para purificarlo se calienta largo tiempo entre 800 y 900° en una corriente de hidrógeno húmedo; el agua reacciona con el cloruro magnésico dando oxicloruro que se separa en la superficie del metal fundido.

2. Calcio. — El calcio se obtiene exclusivamente por electrólisis de sus sales fundidas. Se ha propuesto su empleo en la afinación del acero por su propiedad de combinarse, no sólo con el oxígeno, sino también con el nitrógeno que puede hallarse disuelto en el hierro; esta aplicación no ha adquirido gran importancia industial a causa del elevado precio a que resulta el calcio. El hidruro de calcio es un producto del cual se obtiene muy cómodamente el hidrógeno puro haciéndole reaccionar con el agua.

El problema de la obtención de pequeñas cantidades de calcio por electrólisis de las sales fundidas fué resuelto por Matthiessen empleando un cátodo que sólo tocaba la superficie del electrólito. Industrialmente el calcio se obtiene por un procedimiento ideado por Rathenau y Suter que consiste en ir levantando la masa de calcio a medida que se forma, de manera que sólo esté en contacto con el electrólito el extremo inferior al cual van adheriéndose las porciones de calcio separadas por la corriente. Por este extremo el lingote crece continuamente y, como se retira del electrólito al mismo tiempo, se obtiene una barra irregular del metal recubierta por una capa de sal solidificada que impide su oxidación al ponerse en contacto con el aire. Rathenau y Suter introducen el cátodo por la parte superior de la cuba y como éste se halla en contacto solamente con la superficie del electrólito, es suficiente el enfriamiento provocado por el aire para solidificar el calcio separado por la corriente, el cual, inmediatamente, actúa de cátodo y va aumentando en longitud a medida que el primitivo es elevado. Como electrólito se emplea el cloruro de calcio completamente anhidro, al cual se le añade espato fluor con el objeto de obtener una mezcla que funde a una temperatura bastante inferior a la del cloruro de calcio puro. Como ánodo se emplea el crisol de grafito en que está contenido el electrólito.

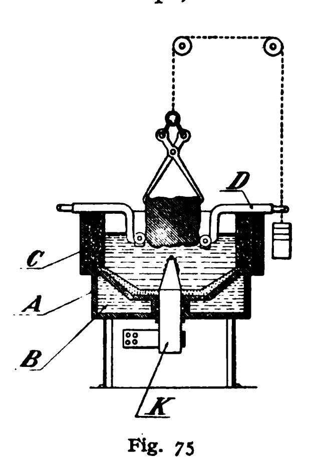


Fig. 75

En los Estados Unidos, la *Virginia Electrolytic Company* prepara el calcio por electrólisis del cloruro cálcico en un aparato que se supone igual al patentado por Seward y Kügelgen (fig. 75). Este aparato cuyo fundamento es análogo al del que acabamos de describir, consiste en una caja de fundición *A* enfriada en el fondo por una camisa de agua *B* y con las paredes laterales formadas por placas de carbón *C*, unidas al polo positivo del generador eléctrico. El cátodo *K*, atraviesa el fondo de la caja en que está contenido el electrólito y el calcio que en él se deposita sube a la superficie, donde es enfriado por un tubo metálico en forma de anillo atravesado por una corriente de agua. El bloque de calcio primiti-

vamente formado se sujeta con unas pinzas colgadas de una cadena que permiten levantarlo a medida que va creciendo por la parte inferior. Se obtiene así un lingote de calcio muy puro en forma de cilindro irregular.

3. **Estroncio y Bario.** — El estroncio y el bario se obtienen también por electrólisis de los cloruros fundidos. El bario se separa en forma de un polvo muy fino bastante impuro. Como estos metales no han recibido hasta ahora ninguna aplicación notable, sólo se preparan en pequeñas cantidades, para usos exclusivamente científicos.

El calcio se vende a unas veintidos pesetas el kilogramo.

Ejercicio práctico. Obtención electrolítica del magnesio. — La preparación del magnesio en grandes cantidades es una operación que requiere medios bastante difíciles de reunir en un laboraótrio modesto de Electroquímica. En cambio, si sólo se quiere demostrar su formación en pequeña escala, el ejercicio siguiente, fácil de ejecutar, será muy interesante. En una cápsula de platino se evapora hasta sequedad una disolución formada por veinte gramos de cloruro de magnesio, 7,5 grs. de cloruro potásico y tres gramos de cloruro amónico. La masa seca se calienta rápidamente hasta fusión en el soplete y mientras tanto se dispone una pipa de porcelana en un soporte y se calienta con un mechero Teclu. Por el tubo de la pipa se introduce una aguja de hacer calceta que se une al polo negativo de una serie de 6 a 10 acumuladores de plomo. El polo positivo está formado por un carbón de arco de pequeño diámetro. La mezcla de cloruro magnésico y potásico fundida se vierte rápidamente en la pipa previamente calentada, se deja pasar la corriente y se espolvorea la superficie del electrólito con polvo de carbón vegetal. Se hace actuar la corriente durante media hora, manteniendo la llama del mechero Bunsen debajo de la pipa y, al final de la operación, después de interrumpir la corriente, se sigue calentando todavía durante diez minutos, añadiendo al electrólito fundido un poco de espato fluor pulverizado, que facilita la reunión de los glóbulos dispersos de magnesio. Cuando se haya enfriado, se rompe la pipa, se lava la masa con agua y alcohol y se separan pequeñas esferas de magnesio, cuya combustión con luz muy brillante, puede ensayarse introduciendo una de ellas, sujeta a un alambre de hierro, en la llama de un mechero Bunsen.

CAPÍTULO XXXVII

ELECTROMETALURGIA DEL ALUMINIO

1. Generalidades. — El aluminio, el metal más abundante en la Naturaleza, descubierto por Wöhler al ensayar la reducción del cloruro de aluminio con el sodio, estaba llamado a desempeñar un gran papel en el mercado de los metales, porque sus propiedades físicas y químicas, tan notables, le hacen apto para muchas aplicaciones. Durante muchos años se preparó exclusivamente por reducción de los cloruros dobles de aluminio mediante el sodio metálico; de aquí los numerosos esfuerzos realizados para obtener el sodio económicamente, que sólo se vieron coronados por el éxito cuando ya se había conseguido preparar el aluminio por electrólisis del óxido disuelto en la criolita fundida, procedimiento que, en nuestros días, ha llegado a un grado de perfección técnica suficiente para hacer del aluminio un metal tan corriente como el cobre y mucho más barato. Aun cuando hoy el procedimiento electrolítico sea el único empleado para la obtención del aluminio, no deja de preocupar, como ha preocupado durante muchos años, la posibilidad de prepararlo electrotérmicamente por reducción del óxido de aluminio con el carbón:

$$Al_2O_3 + 3C = 3CO + 2Al$$

Los hermanos Cowles, en los Estados Unidos, intentaron realizar esta reducción en escala industrial, pero no consiguieron resultados satisfactorios; el aluminio así obtenido contiene siempre una cantidad considerable de carburo, Al_4C_3, difícil de eliminar y que le hace frágil. Investigaciones posteriores han demostrado que la

reducción del óxido de aluminio por el carbón requiere una temperatura tan elevada que el metal se volatiliza; además, el carburo de aluminio, que se forma ya a una temperatura relativamente baja, sólo se descompone a temperaturas extremadamente altas.

El aluminio es un metal dúctil y maleable a la temperatura ordinaria, que se trabaja con relativa facilidad en el torno y con la lima, pero que, a temperaturas superiores a 520°, se vuelve frágil. Puede extenderse en láminas muy delgadas que substituyen ventajosamente al papel de estaño. Ninguna aleacion de las propuestas ha dado buen resultado para soldarlo; en cambio, se suelda sin dificultad autógenamente. Es muy poco atacado por los ácidos débiles y, por tanto, muy útil para la confección de recipientes para la cocina y para la fusión de grasas y de ácidos grasos. Su combustión produce una luz muy blanca e intensa que se aprovecha en pirotecnia, en substitución del magnesio, por ser mucho más económico.

En siderurgia se aprovecha para la reduccion del óxido que puede contener disuelto el acero después de la afinación. La afinidad del aluminio para el oxígeno se aprovecha también en aluminotermia para reducir los óxidos de algunos metales.

Para una conductividad eléctrica igual, la sección de un alambre de aluminio debe ser 1,67 veces mayor que la de un alambre de cobre, si ambos tienen la misma longitud; pero el conductor de aluminio pesa tan sólo la mitad. De aquí la posibilidad de emplear el aluminio como conductor en las instalaciones y aparatos eléctricos; esta aplicación tropieza con el inconveniente de la poca resistencia del aluminio a los agentes atmosféricos y con su excesivo volumen. Durante la pasada guerra se han construído dínamos y motores con arrollamientos de aluminio y, según parece, las dimensiones de estos aparatos no son mucho mayores que los de la misma potencia construídos de cobre. Una particularidad de los conductores de aluminio está en el hecho de que, cuando se calientan después de un tratamiento con diferentes sales, se cubren de una capa de óxido, a penas visible, pero tan perfectamente aislante, que pueden arrollarse para formar solenoides y carretes sin necesidad de un aislamiento especial, lo que puede ser muy útil cuando estos aparatos han de estar sometidos a temperaturas muy altas.

Entre las aleaciones de aluminio, la más interesante es el bronce de aluminio, de color de oro, cuando se obtiene aleando el cobre

con el 7,5 por 100 de aluminio. Las aleaciones con poco cobre (del 2 hasta el 15 por 100) han adquirido también mucha importancia.

El procedimiento que hoy se sigue para obtener el aluminio fué empleado por primera vez y simultáneamente por Hall en los Estados Unidos y por Héroult en Francia; consiste en la electrólisis de la criolita fundida mediante el calor desarrollado por la corriente eléctrica con ánodos de carbón y empleando como cátodo el recipiente, también de carbón, donde está contenido el eletrólito. La criolita fundida se satura con óxido de aluminio, de suerte que teóricamente, éste es el único que debe reponerse y que se descompone por la corriente.

La teoría de la electrólisis es todavía objeto de discusiones; en efecto, de los tres cuerpos que forman el electrólito, fluoruro de sodio, fluoruro de aluminio y óxido de este metal, el que necesita menor tensión para ser descompuesto es el último, puesto que según la regla de Thomson ha de ser de unos 2,0 voltios, lo cual está de acuerdo con la tensión de descomposición hallada por Richards, si se tiene en cuenta la despolarización que ocasiona el oxígeno desprendido en el ánodo al combinarse con el carbón de que está formado. La descomposición de los fluoruros de aluminio y de sodio requieren 4,0 y 4,7 voltios respectivamente, es decir, tensiones mucho más elevadas que la estrictamente necesaria para obtener el aluminio; sin embargo, esta diferencia podría muy bien explicarse por una despolarización, suponiendo que el fluor formado en el ánodo reacciona con el óxido de aluminio regenerando el fluoruro y dejando el oxígeno en libertad, que, a su vez, se combina con el carbón del electrodo. Estas dos reacciones, enérgicamente exotérmicas, pueden provocar una despolarización suficiente para explicar el voltaje encontrado experimentalmente. La misma separación del sodio, que se ha demostrado para grandes densidades de corriente, no es imposible, puesto que su reacción con el fluoruro de aluminio, dando fluoruro de sodio y aluminio metálico, se realiza con mucha facilidad. Cualquiera de estas hipótesis que se acepte, resulta siempre que, cuando se opera en condiciones normales, se obtiene aluminio en el cátodo y que todo el oxígeno desprendido directa o indirectamente en el ánodo, reacciona con éste dando óxido de carbono, que arde en la superficie del baño. Teóricamente la cantidad de criolita del electrólito permanece invariable, pero en la práctica es inevitable la pérdida del fluor por volatilización

que debe reponerse por adiciones sucesivas de fluoruro de aluminio.

2. Primeras materias y su preparación. — El óxido de aluminio se obtiene partiendo de la bauxita, $Al_2O_3,2H_2O$, un hidrato del aluminio comprendido entre el $Al(OH)_3$, llamado hidrargilita y el diasporo, Al_2O_3,H_2O, que se encontró por primera vez en Les Beaux, Bocas del Ródano (Francia), donde se hallan los mejores yacimientos hoy conocidos; pero que también se ha descubierto en otros países. La bauxita contiene como impurezas el óxido de hierro, sílice y generalmente calcio, magnesio, titano, etc. El hierro y el silicio deben ser eliminados prefectamente, porque pequeñas cantidades de estos elementos que pasasen al aluminio le comunicarían muy malas cualidades.

La purificación de la bauxita se lleva a cabo principalmente por vía seca o por el procedimiento de Baeyer. El primero de estos procedimientos requiere una bauxita con muy poca sílice y consiste en mezclarla con carbonato sódico anhidro y calentar la mezcla en un horno rotatorio, parecido al que se emplea en la fabricación de la sosa por el procedimiento de Leblanc, hasta aglutinación incipiente. El óxido de hierro queda insoluble, en tanto que la sílice se transforma en silicato sódico y el óxido de aluminio en aluminato, ambos solubles:

$$SiO_2 + Na_2CO_3 = Na_2SiO_3 + CO_2,$$
$$Al_2O_3 + Na_2CO_3 = 2NaAlO_2 + CO_2$$

Se lixivia la masa que sale del horno con una lejía débil de sosa cáustica y del líquido filtrado se precipita hidróxido de aluminio mediante una corriente de anhídrido carbónico que, al mismo tiempo, regenera la sosa:

$$2NaAlO_2 + CO_2 + 3H_2O = 2Al(OH)_3 + Na_2CO_3$$

Una parte de la sílice precipita también. El hidróxido de aluminio se lava y calcina para transformarlo en óxido.

Este procedimiento ha sido substituído en casi todos los países por el de Baeyer, que se ejecuta de la manera siguiente. La bauxita desintegrada se somete a una calcinación, cuyo objeto consiste en facilitar su pulverización y en destruir las materias orgánicas,

que dificultarían posteriormente la precipitación del hidróxido de aluminio. El producto de la calcinación se pulveriza finamente y se trata con una lejía de scsa cáustica en autoclaves de hierro que permiten operar a 160-170° C. Para cada molécula de Al_2O_3 se emplean casi seis moléculas de NaOH. Todo el aluminio se transforma en aluminato de sodio, soluble, mientras que la sílice de la arena no es atacada y la sílice de la arcilla se convierte en silicato doble insoluble, $Al_2O_3Na_2O.3SiO_2.9H_2O$. El hierro también queda insoluble bajo la forma de óxido y el titano forma el metatitanato de sodio, asimismo insoluble. El líquido que sale de los autoclaves se filtra rápidamente y, para precipitar el hidróxido de aluminio, se le mantiene en continua agitación y se le añade una pequeña cantidad de hidróxido de aluminio procedente de operaciones anteriores, que actúa de núcleo para la precipitación. Esta separación es característica del procedimiento de Baeyer y sólo tiene lugar con relativa rapidez cuando la relación entre el óxido de aluminio y la sosa cáustica es apropiada. El hidróxido de aluminio separado, casi exento de sílice, se lava, filtra y calcina, mientras la lejía de que ha precipitado sirve para tratar nuevas cantidades de bauxita.

De entre los otros procedimientos propuestos para la purificación de la bauxita, mencionaremos el de Peniakoff que consiste en fundirla con sulfato de sodio y carbón para que se cumpla la reacción:

$$2(4Al_2O_3.Fe_2O_3)+8Na_2SO_4+5C=16NaAlO_2+4FeO+5CO_2+8SO_2,$$

y el de Serpek, del que hemos hablado al tratar de la obtención del nitruro de aluminio en el capítulo XXXIII.

La criolita es un mineral que puede considerarse como un fluoruro doble de aluminio y de sodio, Na_3F_6Al. Puede prepararse artificialmente y resulta más pura, mediante el fluoruro ácido de sodio y el hidróxido de aluminio.

Los electrodos se preparan generalmente en la misma fábrica de aluminio. Ninguna de las variedades ordinarias del carbón es suficientemente pura para ser empleada en la confección de los electrodos, porque éstos se gastan rápidamente y, por tanto, han de ser muy pobres en hierro y silicio si, como es indispensable, se quiere evitar la presencia de estos elementos en el aluminio. El único material aprovechable es el cok, que se obtiene en la destilación del petróleo, al que se calienta fuera del contacto del aire para

eliminar los componentes volátiles que suele retener. Después de pulverizado, se le mezcla con una pequeña cantidad de alquitrán para moldearlo a presión y se calienta a unos 1000° en hornos de mufla, con lo que adquiere suficiente conductividad y solidez. De una manera análoga se preparan los ladrillos de carbón con que se revisten interiormente las cubas electrolíticas.

3. Cubas electrolíticas. — La forma más sencilla de las cubas electrolíticas, que todavía se emplea hoy en algunas fábricas, queda reducida a una caja rectangular de palastro o de fundición unida al polo negativo del generador eléctrico y cuyo fondo está formado por bloques de carbón que actúan de cátodo. Dos series de ánodos, constituídos por barras de carbón, unidas a un vástago de hierro y sujetas a un soporte común, se introducen verticalmente en el electrólito. El calor perdido por radiación hace que sobre las paredes laterales de la cuba se forme una capa de electrólito solidificado que protege al hierro. La altura de los electrodos se regula a medida que se gastan bien a mano, con los tornillos que sujetan cada vástago al soporte, o mecánicamente.

En la actualidad, las cubas están constituídas también por cajas de hierro, generalmente sin fondo, revestidas con ladrillos refractarios, sobre los que, a su vez, se disponen otros ladrillos de carbón o un revestimiento de este material pulverizado y mezclado con alquitrán. En este último caso, el polo negativo del generador se une a dos barras de carbón conductor alojadas en la masa del revestimiento del fondo de la cuba. En el caso contrario, la unión se hace con el fondo de la caja de hierro, sobre el cual descansan inmediatamente los bloques de carbón.

Las cubas para 8000 amperios poseen dos series de cuatro electrodos. Actualmente se construyen cubas para 12000 y hasta 20000 amperios con doce electrodos dispuestos análogamente en dos series. Los electrodos tienen 900 cm^2 de sección y su longitud varía de 1 a 1,5 metros.

4. Marcha de la operación. — Para poner en marcha una cuba nueva, se empieza por establecer un corto circuito entre los electrodos y el fondo de la cuba mediante un trozo de carbón que no tarda en ponerse incandescente. A su alrededor se coloca criolita y, generalmente, fluoruro sódico y fluoruro de aluminio para que funda a más baja temperatura. Cuando el fondo de la cuba está

cubierta de una masa suficiente de criolita fundida, se añade el óxido de aluminio y, por pequeñas porciones, se va llenando hasta el nivel normal.

La criolita funde dando un líquido claro y transparente; si se le añade óxido de aluminio éste se disuelve completamente y la masa fundida permanece homogénea mientras la cantidad de Al_2O_3 no sea superior al 25 por 100. La adición de fluoruro de aluminio, de fluoruro sódico o de cloruro de sodio hace descender la temperatura de fusión de la mezcla hasta permitir la electrólisis a unos 700°. Sin embargo, generalmente se trabaja a temperaturas comprendidas entre 900 y 1000° C.

A medida que progresa la electrólisis el baño se empobrece en óxido de aluminio; para conocer el momento en que es preciso adicionar nuevas cantidades, se intercala entre los dos polos una lámpara eléctrica que empieza a brillar cuando el voltaje alcanza cierto valor, que indica un aumento de resistencia en el baño y, por tanto, la desaparición del óxido de aluminio. Este se distribuye sobre la superficie del baño, que permanece sólida, y se calienta; cuando es preciso añadirlo al electrólito, basta romper la costra superficial para que caiga en la masa fundida y se disuelva rápidamente en ella.

Para mantener la intensidad de 8000 amperios se requieren, como término medio, unos ocho voltios; generalmente se intercalan tantas cubas en serie como sean necesarias para utilizar la tensión de una dínamo que produce 220 voltios.

De cuando en cuando es preciso reponer la criolita perdida por volatilización; por término medio se gastan 100 gramos por cada kilogramo de aluminio producido.

La posición de los electrodos se regula, tanto por el voltaje en los bornes de la cuba, como por la llama de óxido de carbono que aparece alrededor de cada uno de ellos; la desaparición de esta llama indica que el electrodo no funciona o que por él pasa una intensidad demasiado pequeña, lo cual se corrige introduciéndolo más en el electrólito. Teóricamente según la ecuación:

$$Al_2O_3 + 3C = 2Al + 3CO,$$

por cada 54 partes de aluminio deben consumirse 36 partes de carbón; prácticamente, el consumo es algo mayor a causa de la oxidación que sufren los electrodos en la parte que está expuesta al

aire y suele contarse de 0,75 a un kilogramo por kilogramo de aluminio. La pureza en hierro y en sílice de los electrodos es un factor muy importante, puesto que, cada 1 por 1000 de silicio en el carbón introduce el 0,37 por 1000 en el aluminio. De aquí la necesidad de emplear un carbón de gran pureza. Los electrodos suelen conducir de 160 a 200 amperios por dcm^2 de sección.

El aluminio se separa de la cuba sangrándola. También suele emplearse un crisol en cuyo fondo existe un agujero cerrado por un taco de madera que se introduce en la cuba hasta que alcance el nivel del aluminio fundido; abriendo el agujero, el metal penetra en el crisol, que, cuando está lleno, se cierra nuevamente y se saca para verter su contenido en los moldes de los lingotes.

Trabajando en buenas condiciones se obtienen unos 300 kilogramos de aluminio por kilowatio-año. Un buen aluminio ha de contener por lo menos el 98,5 por 100 de este metal y como máximo el 0,5 por 100 de silicio y el 0,4 por 100 de hierro.

5. Otros metales. — La mayor parte de los metales pueden obtenerse por electrólisis de las sales fundidas; sin embargo ninguno de los procedimientos propuestos para los metales corrientes tiene importancia técnica y de los metales raros o de aplicaciones limitadas a la investigación científica y a la enseñanza no podemos ocuparnos en este lugar. Solamente queremos citar la electrólisis del cloruro de cerio fundido, porque la fabricación de aleaciones pirofóricas ha adquirido en nuestros días una importancia considerable. Auer von Welsbach introdujo en el mercado la aleación del cerio con el 30 por 100 de hierro que se conoce con el nombre de *metal Auer*. El cerio se obtiene electrolizando su cloruro adicionado de fluoruro de calcio, cloruro de sodio, etc., que hacen descender la temperatura de fusión del electrólito. Como ánodo se emplean barras de carbón y como cátodo puede utilizarse el hierro. El cerio se recoge en el fondo del crisol de tierra refractaria que contiene el electrólito. El rendimiento de la corriente no pasa del 60 por 100, lo cual no constituye un grande inconveniente, porque el cerio es todavía un metal caro.

Ejercicio práctico. Obtención del aluminio. — Pequeñas cantidades de aluminio pueden ser obtenidas por el mismo procedimiento que se ha descrito para el magnesio en el ejercicio práctico del capítulo anterior. Para el aluminio debe llenarse la pipa de porcelana con una mezcla de una parte de cloruro de aluminio

anhidro y dos partes de cloruro potásico, fundida previamente en un crisol de platino. Puede prescindirse de añadir carbón al electrólito durante la electrólisis y tampoco hace falta el empleo de fluorina para reunir el aluminio en glóbulos grandes. Esto último se consigue mejor después de la electrólisis colocándolo en un crisol que contenga sal común fundida.

El cloruro de aluminio anhidro se prepara haciendo pasar una corriente de ácido clorhídrico seco (se obtiene dejando caer gota a gota ácido sulfúrico concentrado sobre cloruro amónico sólido o en una disolución comercial de ácido clorhídrico; en este último caso es preciso desecarlo mediante dos frascos lavadores provistos de ácido sulfúrico) sobre retazos de aluminio contenidos en un matraz con dos tubuluras, calentado enérgicamente con un mechero Teclu. El cloruro de aluminio sublima y se deposita sobre el cuello del matraz. Se separa con un cuchillo y por pequeñas porciones se añade a la cantidad señalada de cloruro potásico previamente fundido en un crisol de platino.

CAPÍTULO XXXVIII

OZONO

1. Propiedades y estado natural. — El ozono es el producto de la condensación de tres átomos de oxígeno en una sola molécula; su fórmula es, por tanto, O_3. Su nombre deriva de un verbo griego que significa oler, porque, efectivamente, su olor característico es tan sensible que permite descubrirlo cuando su concentración es de 1:500000. A la temperatura ordinaria es un gas ligeramente azulado, muy poco soluble en el agua, que puede liquidarse fácilmente enfriándolo con aire líquido. En este estado presenta un hermoso color azul obscuro y es un explosivo enérgico, porque su descomposición va acompañada de gran desprendimiento de calor.

Desde el punto de vista químico, el ozono es el más enérgico de los oxidantes. Todas las substancias orgánicas son rápidamente oxidadas por este cuerpo y, generalmente, destruídas. Por esta razón debe evitarse el empleo de tubos de caucho para manejar el ozono

2. Formación. — El oxígeno que se desprende en el ánodo en las electrólisis de las disoluciones acuosas, especialmente cuando son ácidas, va acompañado casi siempre de ozono. Los átomos de oxígeno formados reaccionan entre sí o con las moléculas del mismo elemento para formar ozono:

$$O_2 + O = O_3,$$

$$3O = O_3$$

En las disoluciones alcalinas el rendimiento, cuando no es nulo, es insignificante. Mejores resultados se obtienen en la electrólisis

del ácido fluorhídrico y, sobre todo, del ácido sulfúrico diluído. El potencial del ozono se alcanza fácilmente, pero si se quieren obtener buenos rendimientos, es preciso emplear densidades de corriente muy superiores a las que corresponden a este potencial, porque los peróxidos de platino, a cuya presencia debe el ánodo su poder oxidante, reaccionan con el ozono destruyéndolo. De aquí la necesidad de que los gases anódicos se alejen rápidamente del electrodo, lo cual se consigue solamente elevando la densidad de corriente anódica, o sea, haciendo que el volumen de gases desprendidos por unidad de superficie del electrodo, sea muy grande. Por otra parte, hay que tener en cuenta la elevación de temperatura que se produce en la superficie del electrodo cuando se emplean grandes densidades de corriente. F. Fischer (1) ha conseguido obtener gases anódicos con el 22,87 por 100 en peso de ozono, empleando como ánodo un tubo de platino enfriado interiormente por una corriente de agua y alojado dentro de un tubo de vidrio con una hendidura según una de las generatrices, que dejaba al descubierto una superficie del tubo de platino equivalente a 1,15 mm^2; por este minúsculo ánodo hacía pasar un amperio, o sea, una densidad superior a 80 amperios por cm^2. Como electrólito empleaba ácido sulfúrico de densidad 1,088. En otros experimentos, refrigerando interiormente el ánodo a 14°, consiguió elevar la concentración al 28 por 100 de ozono. Sin necesidad de emplear densidades de corriente muy elevadas se ha llegado a obtener ozono a la concentración del 37 por 100 (2) superponiendo a la corriente continua otra alterna de intensidad bastante mayor. Esta curiosa aplicación de la corriente alterna a la electrólisis se explica fácilmente porque a cada semiperíodo catódico del electrodo son destruídos los peróxidos de platino y, por tanto, se evita parcialmente la destrucción del ozono.

De estas investigaciones se deduce que la obtención del ozono por electrólisis es relativamente fácil y ventajosa cuando se trata de obtenerlo a una gran concentración. Sin embargo, el rendimiento energético es muy pequeño puesto que en el caso más favorable

(1) F. Fischer y K. Massenez, Zeitsch. f. anorg. Chem., **52**, 202 y 229 (1907) F. Fischer y K. Bendixsohn, Zeitsch. f. anorg. Chem., **61**, 13 y 153, (1909).

(2) H. von Wartenberg y E. H. Archibald, Zeitsch. f. Elektrochem., **17**. 812 (1911).

de los estudiados por F. Fischer sólo se obtuvieron 9,2 gramos de ozono por kilowatio-hora.

El ozono es un cuerpo de formación endotérmica. De la ecuación

$$2O_3 \rightleftarrows 3O_2 + 68200 \text{ cal.},$$

se deduce que la cantidad máxima de ozono que puede prepararse con un kilowatio-hora partiendo del oxígeno es de 1,2 kilogramos, es éste un límite superior al que, en la práctica, no se llega ni aproximadamente, como veremos más adelante.

La reacción anterior se realiza muy lentamente a la temperatura ordinaria, pero ya a 200° es muy rápida. Siendo exotérmica, el equilibrio debe desplazarse de derecha a izquierda, es decir, aumentando la concentración del ozono, cuando se eleva la temperatura. Prácticamente, es muy difícil medir la concentración que se establece para cada temperatura, porque el ozono se descompone tan rápidamente al enfriar la mezcla de este cuerpo con el oxígeno, que es imposible llevarla a la temperatura ordinaria antes de que una porción considerable del ozono sea destruído. Nernst ha calculado que la concentración de equilibrio del ozono en el oxígeno es de 0,1 por 100 a 1300° C., del 1 por 100 a 2000° y cerca del 10 por 100 a 4500°. La formación de ozono a expensas del oxígeno, cuando se le calienta a temperaturas muy elevadas, ha sido demostrada por el ya citado F. Fischer introduciendo la barrita incandescente de una lámpara Nernst en oxígeno líquido; en estas condiciones, el ozono formado se enfría y se disuelve casi instantáneamente al ponerse en contacto con el oxígeno líquido. El rendimiento por kilowatio-hora pasa muy poco de un gramo de ozono.

3. Ozonización por medio de las descargas silenciosas. — Industrialmente, el único procedimiento empleado para obtener el ozono consiste en la acción de la descarga eléctrica silenciosa sobre el oxígeno puro o sobre el aire. El aparato de laboratorio más práctico es el de Berthelot representado en la figura 76. Consiste en dos tubos de vidrio concéntricos, *A* y *B*, entre los cuales se hace pasar el oxígeno o el aire que se quiere ozonizar. Estos tubos están sumergidos en el agua contenida en la probeta *C*, unida a uno de los polos del generador eléctrico de alta tensión, que puede ser un carrete de Ruhmkorff o un transformador capaz de producir una corriente eléctrica alterna de unos 10000 voltios. El otro polo

se introduce en el tubo interior lleno de agua. Entre los tubos *A* y *B* se produce un efluvio eléctrico, luminoso, llamado descarga silenciosa, para distinguirlo de la descarga en forma de chispa o de arco, que van siempre acompañados de un ruido característico.

No sabemos con exactitud por qué mecanismo la descarga silenciosa ozoniza el oxígeno. La luminosidad de que va acompañada indica la presencia de electrones que se mueven con enormes velocidades, los cuales al chocar con las moléculas gaseosas las ionizan, pero como esta ionización también la producen las radiaciones ultravioladas, que son asímismo capaces de transformar el oxígeno en ozono, no es posible decidir si en la formación de este cuerpo intervienen los iones gaseosos, los electrones o las radiaciones lumínicas. En todo caso, puede afirmarse que el ozono sólo se produce cuando la descarga eléctrica va acompañada de cierta luminosidad y que la naturaleza de ésta desempeña un papel preponderante en el rendimiento.

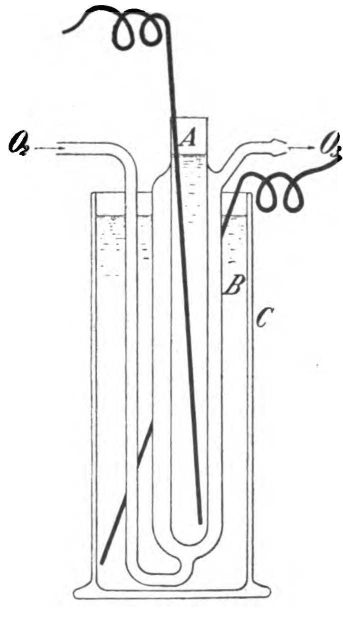


Fig. 76

Si se coloca en el aire una punta metálica con un potencial negativo de unos 7000 voltios, a la distancia de un centímetro de una placa unida a tierra, se observa una luz azulada alrededor de la punta, separada de ésta por un espacio oscuro muy pequeño. Si se eleva el potencial aparece otra zona luminosa más extensa y de color rojizo, separada de la luz azul por otro espacio obscuro. En estas condiciones, la descarga en el aire es completamente análoga a la que se observa en los tubos de Geissler; la zona obscura de Faraday corresponde al espacio que separa la luz roja de la azul, ésta es análoga a la luz negativa y la zona rojiza corresponde a la columna positiva de luz roja.

Con una punta cargada positivamente, a tensiones relativamente bajas, se observa una capa de luz rojiza de actividad ozoni-

zante muy pequeña. Con potenciales más elevados se forma un penacho luminoso, cuya presencia es muy importante para la formación de ozono. En los ozonizadores industriales se emplea siempre la corriente alterna, porque con ella es mucho más fácil obtener tensiones elevadas. En estos aparatos, los fenómenos que acabamos de describir para la corriente continua se suceden alternativamente como puede observarse con un espejo rotatorio.

El funcionamiento de un ozonizador está caracterizado por tres magnitudes: 1.º Rendimiento a concentración nula, es decir, cantidad de ozono producida cuando la concentración final es muy pequeña. 2.º Disminución del rendimiento a medida que crece la concentración del ozono, y 3.º Concentración máxima a que puede llegarse. La importancia de estas tres magnitudes se comprenderá si se tiene en cuenta que la descarga silenciosa lo mismo produce ozono que lo destruye; el sentido en que se verifica la reacción:

$$3O_2 \rightleftarrows 2O_3,$$

depende de las concentraciones del oxígeno y del ozono y, por tanto, para cada aparato existe una concentración máxima de este último, que se alcanza cuando la cantidad que a cada momento se forma es igual a la que en el mismo tiempo se destruye. Con la descarga silenciosa de la corriente continua se consigue el máximo rendimiento a concentración nula con la luz positiva. La descarga negativa da un rendimiento menor; pero, en cambio, permite obtener concentraciones mayores, porque descompone el ozono mucho más lentamente.

El aparato de Berthelot y todos los demás ozonizadores pueden considerarse formados por varios condensadores uno de los cuales posee una resistencia óhmica en serie. En el caso del ozonizador de Berthelot existen tres condensadores que están formados, dos de ellos, por el agua del tubo interior y de la probeta exterior con el aire que se ozoniza, siendo el dieléctrico el vidrio, y el otro puede considerarse formado por las paredes de los tubos actuando de dieléctrico el aire. Si éste fuese un aislante o un conductor perfecto, el aparato sería enteramente comparable a un condensador y, por tanto, no absorbería energía; en ambos casos el factor de potencia sería nulo, $\cos \varphi = 0$. A causa de la conductividad que presenta el aire comprendido entre los dos tubos, $\cos \varphi$ varía entre cero y la unidad. Como en la práctica importa obtener el mayor rendimiento

posible, se han determinado experimentalmente las condiciones en que cos φ se acerca más a la unidad y se ha encontrado que al aumentar la intensidad disminuye el factor de potencia, probablemente a causa de que la resistencia del aire decreece al crecer la corriente. Influye favorablemente la frecuencia, por lo cual se emplean ordinariamente corrientes de 200 a 500 períodos por segundo.

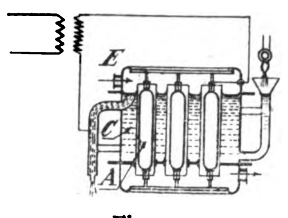


Fig. 77

4. Ozonizadores industriales.—Uno de los ozonizadores más empleados es el de Siemens-Halske, cuya disposición interior puede verse en la figura 77. Consta de una caja de hierro dividida en tres secciones y unida a tierra por medio del agua de refrigeración. El aire entra por el compartimiento inferior, pasa entre las armaduras *A* de aluminio o de otro metal barnizado, unidas a uno de los polos del transformador de alta tensión, y los tubos de porcelana *C* enfriados por el agua de refrigeración. El aire ozonizado se reune en el compartimiento superior y sale por el tubo *E*. Se emplea una corriente alterna de 8000 voltios. El aparato consume un caballo de vapor y produce de 13,5 a 27 gramos de ozono por hora, según la velocidad con que circula el aire. Este debe entrar en el aparato

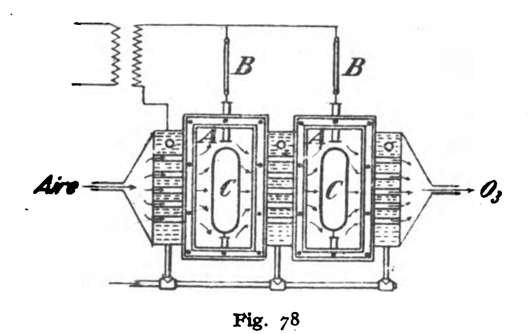


Fig. 78

perfectamente seco, porque se ha demostrado que la humedad influye muy desfavorablemente en el rendimiento.

El ozonizador de Tindal (fig. 78) que carece de dieléctrico, es bastante parecido al anterior. Uno de los polos está constituído

por las cajas metálicas *A*, unidas a tierra y refrigeradas por una corriente de agua. El otro electrodo *C*, es de metal y está aislado del resto del aparato. Una resistencia *B*, de glicerina y alcohol, in-

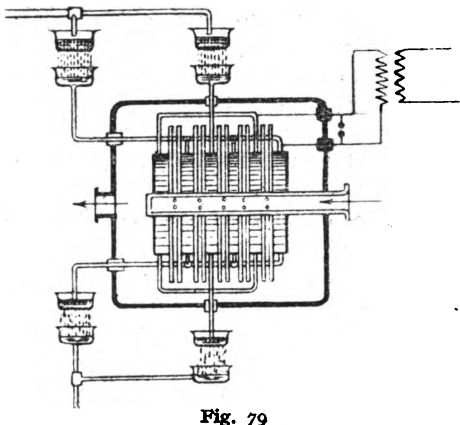


Fig. 79

tercalada en el circuito, evita la formación de chispas. Se emplean tensiones comprendidas entre 40 y 50000 voltios.

Abraham y Marmier construyen un aparato (fig. 79) con una

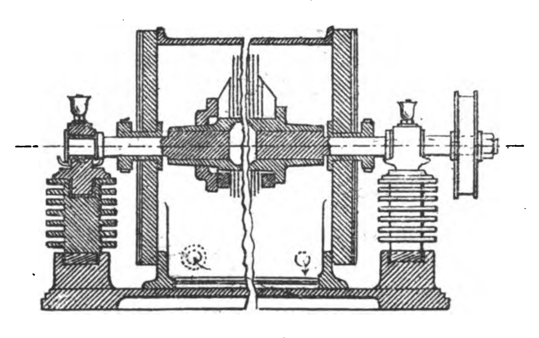


Fig. 80

serie de placas metálicas de un metro cuadrado de superficie enfriadas por dos corrientes de agua independientes, cuyo aislamiento de la tierra se consigue haciendo que a la entrada y a la salida del

aparato caiga en forma de lluvia. El aparato funciona con 40000 voltios y tiene un deflagrador montado en paralelo para producir una corriente de alta frecuencia que eleva el rendimiento.

El aparato de M. Otto (fig. 80) consiste en una caja cilíndrica de metal unida a tierra, en cuyo interior gira un eje provisto de discos de aluminio, cada uno de los cuales presenta una hendidura radial. El efluvio salta directamente, sin dieléctrico, desde estos discos a las paredes internas de la caja, a través del aire que se quiere ozonizar. Si por cualquier causa se forma un arco, desaparece al llegar a la hendidura de los discos.

5. Aplicaciones industriales del ozono. — De entre las numerosas aplicaciones propuestas y ensayadas para el ozono citaremos la depuración del azúcar, la decoloración de las fibras, cera, marfil, plumas y huesos, tratamiento de vinos, envejecimiento artificial y rápido de las maderas, tratamiento del café, y del tabaco, esterilizado de pipas, etc. Muy pocas de estas aplicaciones han sido sancionadas por la práctica, porque la obtención y el manejo del ozono son demasiado complicados y sólo raramente los resultados obtenidos pueden compensar el gasto y el trabajo empleados.

Higiénicamente el ozono ha adquirido una importancia bien merecida. Sus propiedades microbicidas se aprovechan en gran escala para depurar el agua destinada al abastecimiento público de muchas poblaciones. El agua, previamente filtrada, para eliminar en lo posible las materias orgánicas, cae por una torre llena de cuarzo por la cual atraviesa el aire ozonizado en sentido contrario y, luego, pasa a una serie de cascadas donde pierde los últimos restos de ozono que hubiese disuelto. La cantidad de aire ozonizado necesaria para la depuración varía con la riqueza de éste en ozono y, especialmente, con la naturaleza de los cuerpos que impurifican el agua. Cuando la cantidad de materia orgánica es muy grande la ozonización puede ser desventajosa porque su oxidación consume mucho ozono. Las aguas ferruginosas deben ser tratadas previamente por una corriente de aire para precipitar el hierro, puesto que las sales ferrosas son oxidadas por el ozono.

Para esterilizar pequeñas cantidades de agua, en el mismo lugar del consumo, la casa Siemens-Halske ha construído ozonizadores transportables. También se hallan en el comercio ozonizadores para uso doméstico que funcionan con la corriente del alumbrado y que al abrir el grifo del agua queda conectada automáticamente

con el transformador de alta tensión, completamente aislado y protegido en una caja metálica; al cabo de uno o dos minutos sale el agua ozonizada y libre de todo germen patógeno; el ligero olor de ozono desaparece rápidamente después de un corto reposo en el aire.

El ozono reacciona de una manera muy notable con los hidrocarburos no saturados fijándose sobre los dobles enlaces según indica la ecuación

$$>C=C< + O_3 = >C-C< \text{ (con } O_3 \text{ puente)}$$

Los cuerpos resultantes, llamados ozónidos, poseen un olor penetrante, son generalmente explosivos y oxidantes enérgicos; de aquí las propiedades decolorantes y desinfectantes que poseen muchos cuerpos después de haber sido tratados por el ozono como, por ejemplo, la esencia de trementina.

Las propiedades oxidantes del ozono se aprovechan muy a menudo en el laboratorio y en la industria. Como ejemplo citaremos la fabricación de algunas primeras materias para la perfumería, tales como la vainillina, y el piperonal que se obtienen por oxidación del isoeugenol y del isosafrol respectivamente. Un componente abundante en la esencia de clavos es el eugenol que calentado con una disolución acuosa o alcohólica de un álcali se transforma en isoeugenol

$$\text{HC, HC, C}-CH_2-CH=CH_2\text{, CH, C}-O-CH_3\text{, C(OH)} = \text{HC, HC, C}-CH=CH-CH_3\text{, CH, C}-O-CH_3\text{, C(OH)}$$

Eugenol Isoeugenol

y éste es oxidado con el ozono dando la vainillina:

$$C_6H_3 \begin{cases} CH=CH-CH_3 & (1) \\ O-CH_3 & (3) \\ OH & (4) \end{cases} + O_3 = C_6H_3 \begin{cases} CHO & (1) \\ O-CH_3 & (3) \\ OH & (4) \end{cases} + CH_3-COOH$$

Isoeugenol Vainillina Ácido acético

Análogamente se obtiene el piperonal, llamado también heliotropina. Se parte del safrol obtenido de la esencia del alcanfor, que por la acción de los álcalis se transforma en isosafrol:

$$\overset{(3)}{\underset{(4)}{}}CH_2\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\rangle C_6H_3\text{-}CH_2CH=CH_2(1) = \overset{(3)}{\underset{(4)}{}}CH_2\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\rangle C_6H_3\text{-}CH=CH\text{-}CH_3(1)$$

Safrol Isosafrol

y el isosafrol es oxidado fácilmente por el ozono dando el piperonal:

$$\overset{(3)}{\underset{(4)}{}}CH_2\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\rangle C_6H_3\text{-}CH=CH\ CH_3\ (1) + O_3$$

Isosafrol

$$= \overset{(3)}{\underset{(4)}{}}CH_2\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\rangle C_6H_3\text{-}CHO + CH_3\text{-}COOH$$

Piperonal Ácido acético

BIBLIOGRAFÍA

Sin pretender enumerar todas las obras que pueden ser útiles para profundizar en el estudio de la Electroquímica y de sus aplicaciones industriales, damos a continuación una lista de los libros que a nuestro entender son más dignos de recomendación:

Obras de carácter general

M. LE BLANC: *Lehrbuch der Elektrochemie*. Leipzig, 1914. Hay traducciones al inglés, italiano y francés.

F. FOERSTER: *Elektrochemie wasseriger Lösungen*. Leipzig, 1915.

Una hermosa colección de experimentos de cátedra se encuentran en el libro de R. Lüpke y E. Bose: *Grundzüge der Elektrochemie*. Berlín, 1907.

Obras de carácter industrial

J. BILLITER: *Die Elektrochemische Verfahren der chemischen Gross-Industrie*. Halle, 1918.

P. ASKENASY: *Einfuhrung in die technische Elektrochemie*. Braunschweig, 1916.

Horno eléctrico e industrias derivadas

STANSFIELD: *The Electric Furnace*. Nueva York, 1914.

H. MOISSAN: *Le Four électrique*.

W. BOCHERS: *Die elecktrische Oefen*, 1907.

Ejercicios prácticos de laboratorio

F. FISCHER: *Praktikum der Elektrochemie*. Hay una traducción española por C. Lana, Zaragoza, 1915.

ERICH MÜLLER: *Elektrochemisches Praktikum*. Dresde y Leipzig, año 1921. Hay una traducción al castellano de E. Moles. Madrid año 1921.

K. ELBS: *Uebungsbeispiele für die elektrolitische Darstellung chemischer Präparate*, 1911.

Revistas

Zeitschrift für Elektrochemie, Berlín.

Transactions of the American Electrochemical Society, Bethlehem.

ÍNDICE

CAPÍTULO PRIMERO

INTRODUCCIÓN - DEFINICIONES - TEORÍA ELECTRÓNICA

CAPÍTULO II

DISOCIACIÓN ELECTROLÍTICA

CAPÍTULO III

LEY DE FARADAY

CAPÍTULO IV

TRANSPORTE DE IONES

CAPÍTULO V

CONDUCTIVIDAD DE LOS ELECTRÓLITOS

CAPÍTULO VI

CONDUCTIVIDAD Y TRANSPORTE DE IONES

CAPÍTULO VII

MEDIDA DE FUERZAS ELECTROMOTRICES

CAPÍTULO VIII

FUERZAS ELECTROMOTRICES

CAPÍTULO IX

POLARIZACIÓN

CAPÍTULO X

LA ENERGÍA EN EL PROCESO ELECTROQUÍMICO

CAPÍTULO XI

Comportamiento de los metales en el ánodo

CAPÍTULO XII

Oxidación electrolítica

CAPÍTULO XIII

Electrólisis de los cloruros alcalinos. Obtención de hidróxidos alcalinos y de cloro

Pág.

CAPÍTULO XIV

ELECTRÓLISIS DE LOS HALOGENUROS ALCALINOS. OBTENCIÓN DE HIPOCLORITOS, CLORATOS, PERCLORATOS, BROMO, IODO, FLUOR Y DERIVADOS HALOGENADOS ORGÁNICOS.

CAPÍTULO XV

REDUCCIÓN ELECTROLÍTICA

CAPÍTULO XVI

Electrólisis del agua

CAPÍTULO XVII

Precipitación catódica de los metales y sus aplicaciones. Galvanostegia y Galvanoplastia

CAPÍTULO XVIII

Electrometalurgia del cobre

CAPÍTULO XIX

ELECTROMETALURGIA DE LA PLATA

CAPÍTULO XX

ELECTROMETALURGIA DEL ORO

CAPÍTULO XXI

ELECTROMETALURGIA DEL PLOMO

CAPÍTULO XXII

ELECTROMETALURGIA DEL ESTAÑO

CAPÍTULO XXIII

ELECTROMETALURGIA DEL NÍQUEL

CAPÍTULO XXIV

ELECTROMETALURGIA DEL CINC

CAPÍTULO XXV

ELECTROMETALURGIA DEL HIERRO Y DE OTROS METALES

CAPÍTULO XXVI

ELECTRÓLISIS CON ÁNODOS SOLUBLES PARA LA OBTENCIÓN DE CUERPOS INSOLUBLES

CAPÍTULO XXVII

PILAS ELÉCTRICAS

CAPÍTULO XXVIII

ACUMULADORES

CAPÍTULO XXIX

Electrólisis con corriente alterna. — Electroendósmosis

CAPÍTULO XXX

El horno eléctrico. — Generalidades

CAPÍTULO XXXI

Productos del horno eléctrico

CAPÍTULO XXXII

Electrosiderurgia

CAPÍTULO XXXIII

Procedimientos electroquímicos para fijar el nitrógeno atmosférico

CAPÍTULO XXXIV

Electrólisis de las sales fundidas

CAPÍTULO XXXV

Obtención de los metales alcalinos

CAPÍTULO XXXVI

Magnesio y calcio

CAPÍTULO XXXVII

Electrometalurgia del aluminio

CAPÍTULO XXXVIII

Ozono





